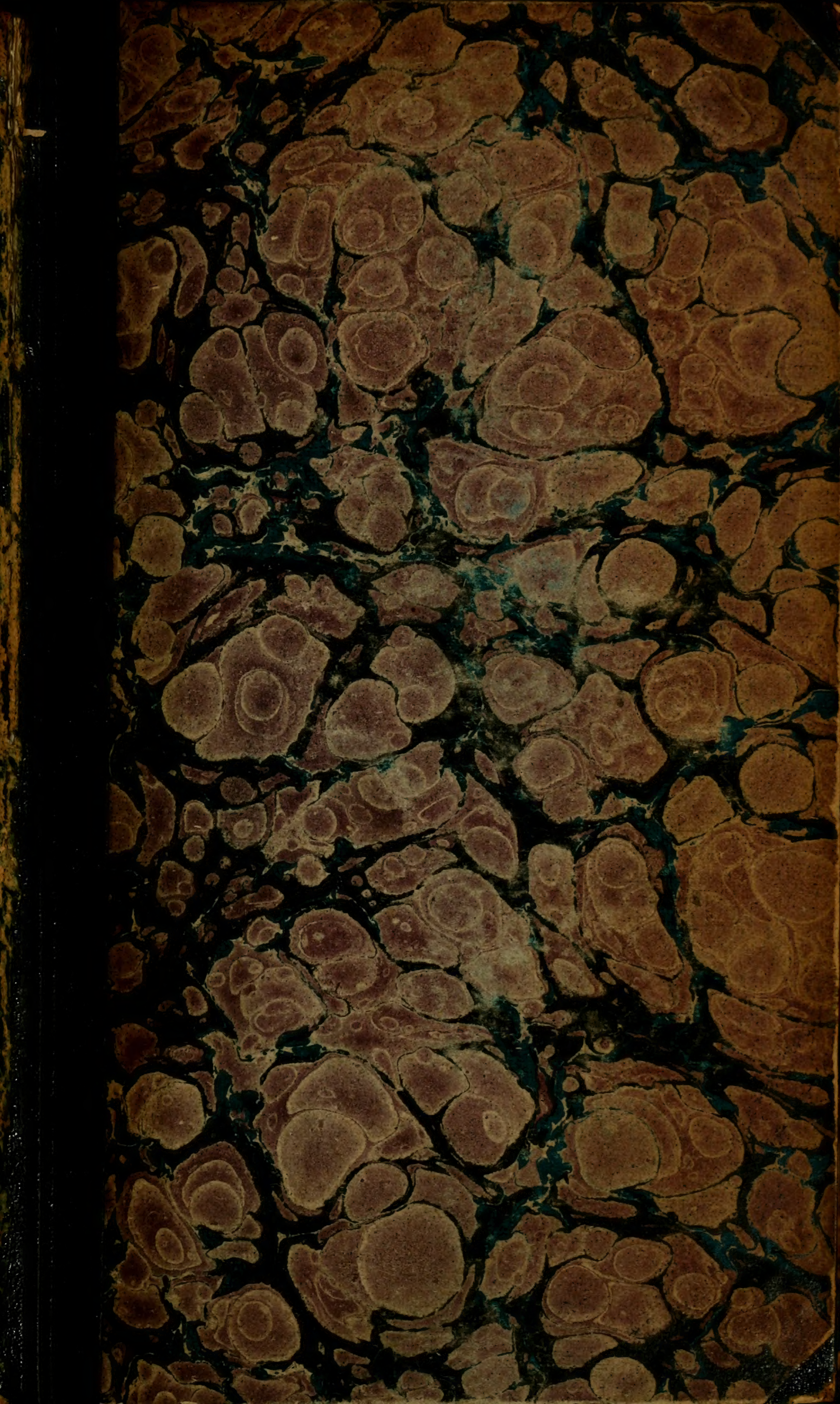
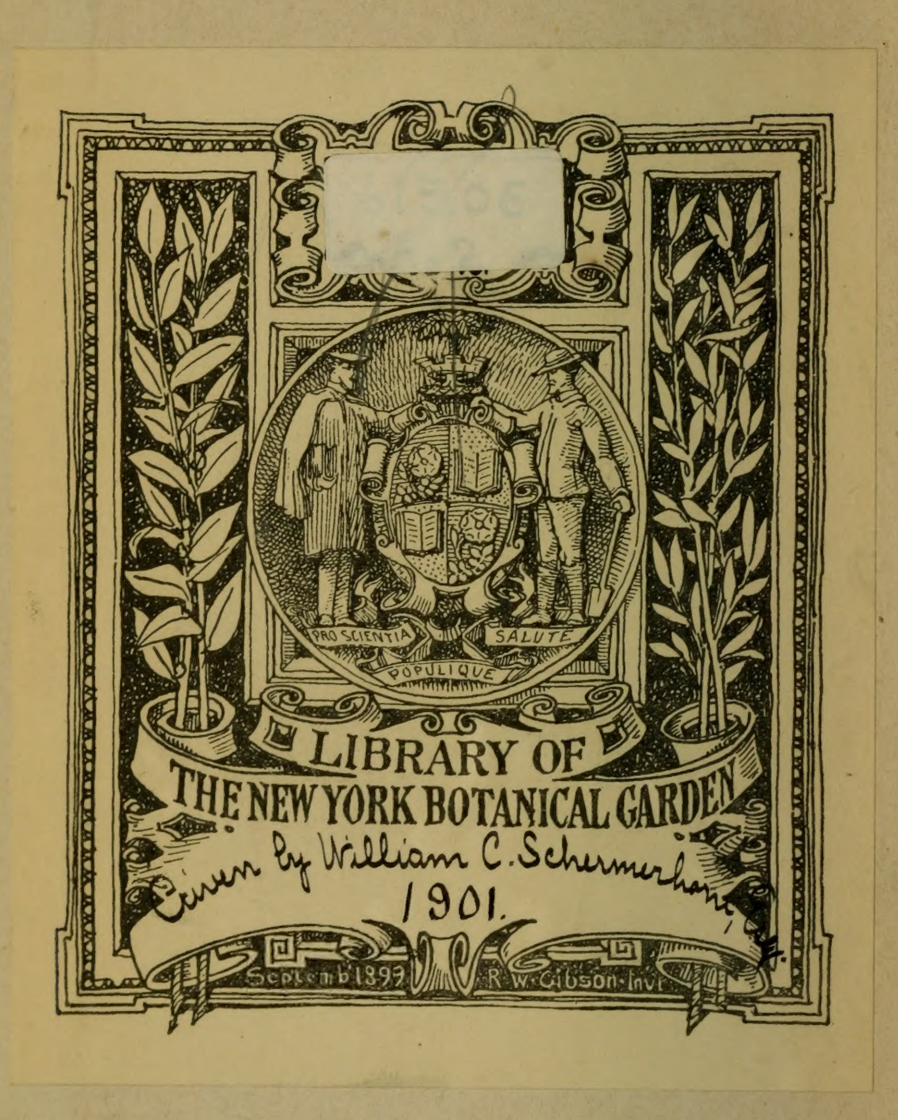



PRO SCIENTIA
SALUTE
POPULIQUE
LIBRARY OF
THE NEW YORK BOTANICAL GARDEN
Given by William C. Schermerhorn, Esq.
1901.
Septemb 1899
R.W. Gibson. Invt

G Becker

ARCHIV
DER
PHARMACIE.

Eine Zeitschrift
des
allgemeinen deutschen Apotheker-Vereins.

Abtheilung Norddeutschland.

Herausgegeben
von
L. Bley und H. Ludwig.

XVI. Jahrgang.

HANNOVER.
Im Verlage der Hahn'schen Hofbuchhandlung.

1866.

ARCHIV
DER
PHARMACIE.

Zweite Reihe. CXXVII. Band.

Der ganzen Folge CLXXVII. Band.

Unter Mitwirkung der Herren

Begemann, C. Bley, Bucholz, Busse, Fröhde, Geuther, Gräger, Hirschberg, Hosäus, Husemann, Ihlo, Löhr, Mirus, Peckolt, Petermann, Rammelsberg, Reichardt, Schlienkamp, Wittstein, Wöhler

herausgegeben

von

L. Bley und H. Ludwig.



H. Rose'sches Vereinsjahr.

HANNOVER.

Im Verlage der Hahn'schen Hofbuchhandlung.

1866.



Inhaltsanzeige.

Erstes und zweites Heft.

I. Physik, Chemie, Pflanzenphysiologie und praktische Pharmacie.

Seite

II. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

III. Monatsbericht.

Seite

Drittes Heft.

I. Physik, Chemie, Pflanzenphysiologie und praktische Pharmacie.

II. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

III. Monatsbericht.

ARCHIV DER PHARMACIE.

CLXXVII. Bandes erstes und zweites Heft.

I. Physik, Chemie, Pflanzenphysiologie und praktische Pharmacie.

Ueber die Zusammensetzung und die Constitution des Topases;

von

C. Rammelsberg *).

In einer am 22. November 1804 in dieser Akademie gehaltenen Vorlesung theilte Klaproth seine Analysen des sächsischen und brasilianischen Topases mit, welche die erste annähernd richtige Kenntniss von der Zusammensetzung dieses schönen Minerals gaben. Denn alle seine Vorgänger, Pott, Marggraf **), T. Bergmann, Vauquelin, Wiegleb und Lowitz, hatten in den meisten Fällen nur Kieselsäure und Thonerde gefunden.

Bereits im ersten Bande seiner „Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper", welcher im Jahre 1796 erschien, hatte Klaproth Versuche beschrieben, nach denen die genannten Topase im Feuer des Porcellanofens 20 Proc. am Gewicht verlieren, und bei deren Wiederholung der Verlust bald grösser, bald kleiner war, niemals aber weniger als 15 Proc. betrug. Dieses ungewöhnliche Verhalten eines so harten Edelsteins brachte Klaproth auf die Vermuthung, dass Fluor (oder nach

*) Auszug aus dem Monatsbericht der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin, vom Hrn. Verfasser eingesandt. B.

**) Recherches chymiques sur le Topaze de Saxe. Nouveaux Mémoires de l'Académie des Sciences. 1776.

dem damaligen Ausdruck: Flusssäure) einen Bestandtheil des Topases bilde, und in der That fand er bei Wiederholung eines Versuches von Marggraf, nämlich beim Erhitzen von Topaspulver mit Schwefelsäure in einer Glasretorte dieselbe sichtlich corrodirt.

Klaproth schloss den Topas durch Schmelzen mit Kalihydrat im Silbertiegel auf und schied die Kieselsäure nach Behandlung der Masse mit Chlorwasserstoffsäure in der gewöhnlichen Art ab. Nach Ausfällung der Thonerde durch kohlensaures Kali wurde das Filtrat mittelst einer Säure neutralisirt, und ein Zusatz von Kalkwasser schlug Fluorcalcium nieder, dessen Natur aus den glasätzenden Dämpfen folgte, die es beim Erwärmen mit Schwefelsäure entwickelte.

Während Klaproth bei dem sächsischen Topas die Bestimmung der Kieselsäure und der Thonerde ziemlich richtig gelang, blieben bei der des brasilianischen offenbar 10 Proc. Thonerde in der Kieselsäure, eine Folge unvollkommenen analytischen Verfahrens.

Die Menge des Fluors hat Klaproth eigentlich nicht bestimmt; er begnügte sich, dasselbe aus dem Verlust zu berechnen, erhielt aber natürlich eine ganz unrichtige, viel zu kleine Zahl, weil er dem damaligen Zustande der Wissenschaft gemäss voraussetzen musste, Kieselsäure, Flusssäure und Thonerde seien als solche im Topas enthalten. Bloss bei der Analyse des brasilianischen bestimmte er die Menge des Fluorcalciums und eben so die des schwefelsauren Kalks, den dasselbe bei seiner Zersetzung gab. Da die Data seiner Rechnung auch heute noch annähernd richtig sind, so sieht man, dass er, wie es auch in der Methode begründet ist, viel zu wenig Fluorcalcium erhielt. Nur 5 oder 7 Proc. Flusssäure hätte der Topas darnach enthalten.

Wir dürfen jedoch nicht vergessen, dass das Verdienst der Entdeckung des Fluors im Topas noch einem anderen deutschen Chemiker, nämlich Bucholz, gebührt, welcher es um dieselbe Zeit (im Jahre 1804) im Pyknit

auffand *), den Hauy als eine Abänderung des Topases erkannte. Diese Untersuchung Bucholz's ist zugleich bemerkenswerth dadurch, dass sie in Bezug auf den Fluorgehalt, welcher im Pyknit als 17 Proc. Flussspathsäure angegeben ist, der Wahrheit ziemlich nahe kommt, obwohl dies, da die Bestimmung indirect erfolgte, nur ein Zufall ist, insofern die Zahl für die Thonerde um 7 Proc. zu niedrig ist.

Die Analysen Klaproth's und Bucholz's wurden sehr bald von Vauquelin wiederholt, aber weder Topas noch Pyknit haben in der Hand dieses sonst so geschickten Chemikers richtige Besultate ergeben.

Dies erkannte Berzelius **), welcher im Jahre 1815 in Gemeinschaft mit Hisinger einen derben Topas aus der Gegend von Fahlun analysirt hatte, und nun versuchte, die Methoden zur Trennung der Topasbestandtheile zu verbessern. Versuche, das Fluor durch Schmelzen des Topases mit Borsäure oder mit saurem phosphorsauren Kalk in Form von Fluorbor oder Fluorkiesel zu bestimmen, glückten nicht, und schliesslich blieb Berzelius bei dem Aufschliessen durch kohlensaures Natron stehen, indem er vorschrieb, den wässerigen Auszug der Masse durch kohlensaures Ammoniak von aufgelöster Kieselsäure und Thonerde zu befreien, und die Fällung des Fluors durch Ammoniak und Chlorcalcium zu bewirken. Durch eine Reihe von Versuchen hatte er die Ueberzeugung gewonnen, dass sich die Zusammensetzung des Fluorcalciums nicht genau bestimmen lasse; er zog es daher vor, die Angaben J. Davy's über die Zusammensetzung des Fluorkiesels vorläufig zu benutzen, woraus er berechnete, dass Fluorcalcium aus 74 Kalk und 26 Flusssäure bestehen müsse. Uebersetzen wir dies in die heutige Sprache, so erhalten wir 52,86 Calcium und 47,14 Fluor, d. h. das Atomgewicht des Fluors etwa = 17,9

*) Crell's Neues allg. Journ. d. Chem. Bd. 2. S. 15.
**) Schweigg. Journ. Bd. 16. S. 423.

und bemerken, dass spätere Versuche (Zersetzung von Flussspath durch Schwefelsäure) von Louyet für dieses Element die Zahl 19 ergeben haben, so dass 100 Th. Fluorcalcium = 48,72 Fluor sind, und Berzelius's Berechnung des Fluorgehalts der Topase einer Correction bedarf, welche das Verhältniss 17,9 : 19 an die Hand giebt.

Berzelius hat den Topas aus Sachsen, aus Brasilien und von Finbo bei Fahlun analysirt. Alle diese Abänderungen ergaben gleiche Zusammensetzung, nämlich 34 Proc. Kieselsäure, 58 Proc. Thonerde und 30 Proc. Fluorcalcium, welche entweder = 14,14 oder = 14,6 Proc. Fluor sein würden.

Von dem Pyknit hat Berzelius aus Mangel an Material nur eine Analyse machen können, welche 39 Kieselsäure, 53 Thonerde und 16 oder 16,5 Fluor gab. Demnach enthielte der Pyknit 5 Proc. Kieselsäure und 2 Proc. Fluor mehr, aber 5 Proc. Thonerde weniger als der Topas.

Es lässt sich nicht verkennen, dass die Untersuchung Berzelius's Resultate ergeben hat, welche der Wahrheit sehr nahe kommen. Um dies einzusehen, darf man seine Analysen nur auf die Elementarbestandtheile berechnen *) und den Fluorgehalt in der angegebenen Art corrigiren.

	1. Topas. Sachsen.	2. Topas. Brasilien.	3. Topas. Finbo.	4. Pyknit. Altenberg.
Kiesel......	15,98	15,87	16,03	17,93
Aluminium..	30,56	31,06	30,72	27,13
Fluor.......	14,52	14,32	14,57	16,56
Sauerstoff...	38,94	38,75	38,68	38,38

Die relative Zahl der Atome ist:

Si	1,5	1,5	1,49	1,47
Al	2,9	3,0	2,93	2,3
Fl	1	1	1	1
O	6,4	6,4	6,3	5,5

*) Wir haben Si = 14, Al = 13,65, Fl = 19 angenommen.

Man sieht hieraus, dass nach Berzelius die Topase 1 At. Silicium gegen 2 At. Aluminium enthalten, und dass, wenn man an Stelle des Fluors Sauerstoff setzt, der Topas aus 1 At. Kieselsäure und 1 At. Thonerde zusammengesetzt wäre, da in der That die Atome von Si : Al : (O, Fl) sich = 1 : 2 : 5 verhalten.

Anders aber beim Pyknit. Hier stehen die Atome von Si und Al in dem Verhältniss von 2:3, und da Flour und Sauerstoff zusammen gerade so viel betragen, als nöthig ist, so würde der Pyknit, wenn er Sauerstoff an Stelle von Fluor enthielte, aus 3 At. Thonerde und 4 At. Kieselsäure bestehen. Also

$$\text{Topas} = AlO^3, SiO^2$$
$$\text{Pyknit} = 3\,AlO^3, 4\,SiO^2.$$

Die relativen Mengen von Fluor und Sauerstoff sind im Topas = 1 : 6,3 — 6,4, im Pyknit = 1 : 5,5.

Im Jahre 1843, also fast 30 Jahre nachdem Berzelius die Kenntniss von der Zusammensetzung des Topases auf diesen Punct gebracht hatte, erschien eine Arbeit von Forchammer *), welche bewies, dass der Fluorgehalt der Topase noch etwas grösser ist, als Berzelius ihn gefunden hatte. Forchhammer erreichte die schärfere Trennung des Fluors dadurch, dass er das Aufschliessen des Topases mit einem Zusatz von Kieselsäure vornahm. Den Fluorgehalt aber bestimmte er nicht bloss in der gewöhnlichen Art, sondern, Klaproth's Erfahrungen benutzend, dass der Topas in hoher Temperatur einen Verlust von etwa 20 Proc. erleidet, setzte er ihn einer Hitze aus, bei welcher Eisen schmilzt und berechnete aus dem Gewichtverlust, unter der Annahme, derselbe sei lediglich Fluorkiesel, den Gehalt an Fluor. Die nahe Uebereinstimmung der auf beiden Wegen erhaltenen Zahlen war ein Beweis für die genaue Bestimmung des Fluors.

Forchhammer beschränkte seine Versuche auf

---

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 30. S. 400.

die Topase von Brasilien, Finbo, Trumbull in Connecticut und den Pyknit.

	Brasilien.	Finbo.	Trumbull.	Pyknit.
Verlust beim Glühen	23,03	24,80	23,535	
Daraus Fluor.......	16,83	18,12	17,20	

Durch die gewöhnliche Analyse wurden erhalten

Kiesel..........		16,64	16,51	18,22
Aluminium......	29,19	29,34	29,77	27,26
Fluor *).........	18,40	18,88	18,42	19,62
Mittel des Fluors	17,12	18,50	17,81	19,62

Forchhammer findet also fast dieselbe Menge Kiesel wie Berzelius, etwas weniger Aluminium, dagegen etwa 3 Proc. Fluor mehr als Letzterer. Beim Pyknit differiren Beide nur im Fluor.

Nimmt man das Fehlende für Sauerstoff, so ist die relative Zahl der Atome

	Topas. Finbo	Topas. Trumbull	Pyknit.
Si	1,22	1,26	1,26
Al	2,20	2,33	1,93
Fl	1	1	1
O	4,56	4,52	4,22

Das Atomverhältniss von Kiesel und Aluminium spricht sich auch hier bei beiden Topasen, wenngleich nicht so genau wie bei Berzelius aus. Die Gesammtmenge des Fluors und Sauerstoffs sollte sein

5,74 6,01.

Auch hier ist die Differenz, besonders bei dem Topas von Trumbull, grösser als in Berzelius's Analyse.

Beim Pyknit verhalten sich Kiesel und Aluminium eben so = 2 : 3, wie Berzelius gefunden hatte.

Mithin haben Forchhammer's Versuche die Formeln des Topases und Pyknits, wie sie aus Berzelius's Arbeit folgen, im Allgemeinen nicht geändert, nur stehen die Fluor- und Sauerstoffverbindung hier in dem Atom-

*) Corrigirt in der angeführten Art.

verhältniss 2 : 9 (4 : 17 oder 1 : 4 im Pyknit), bei Berzelius in dem von 1 : 6 (2 : 11 im Pyknit).

Die letzten Versuche, welche wir über den Topas besitzen, rühren von H. Deville her*) und datiren vom Jahre 1854. Derselbe überzeugte sich, wie er sagt, dass der Topas in starker Hitze reines Fluorkieselgas (im Mittel 23 Proc.) ausgiebt. Er stellt aber ferner die Behauptung auf, dass die weissen Topase mehr Fluor enthalten als die gelben, und dass diese Differenz der Zusammensetzung sich auch in der Differenz der Winkel der optischen Axen ausspreche.

Diese Behauptung, dass der Fluorgehalt der Topase verschieden sei, gleich der Färbung und dem optischen Axenwinkel, ist durchaus neu; die früheren Untersuchungen lassen im Gegentheil eine derartige Differenz ganz und gar nicht erkennen, und es durfte erwartet werden, dass eine Reihe von neuen Versuchen die Bestätigung geliefert hätte.

Statt dessen führt Deville lediglich zwei Analysen von sächsischem und brasilianischem Topas an, ohne deren Beschaffenheit und die Methode der Untersuchung näher zu bezeichnen.

	Topas	
	Sachsen	Brasilien
Kiesel	16,9	17,5
Aluminium	28,9	28,6
Fluor	17,3	15,7
Sauerstoff	36,9	38,2
Atomverhältniss:		
Si	1,33	1,5
Al	2,33	2,5
Fl	1	1
O	5,07	6,8

Statt des einfachen Verhältnisses von 1 At. Kiesel und 2 At. Aluminium, wie es insbesondere Berzelius's

*) Compt. rend. XXXVIII. 317. LII. 782.

Analysen ganz unzweifelhaft ergeben, finden wir hier die Verhältnisse von 1 : 1$^3/_4$ und 1 : 1$^2/_3$, die an sich höchst unwahrscheinlich sind, und das Fluor etwa in derselben Menge wie bei den von Forchhammer untersuchten Topasen. Freilich enthält nach Deville der farblose (sächsische) Topas 1,6 Proc. Fluor mehr als der gelbe brasilianische, allein der Fluorgehalt des letzteren ist nach Forchhammer genau eben so gross als derjenige des ersteren nach Deville.

In keinem Fall können diese wenigen Versuche als Beweise für Deville's Behauptung dienen, und überdies deutet die merkliche Abweichung von dem einfachen Atomverhältnisse zwischen Kiesel und Aluminium auf eine weit weniger genaue analytische Methode als die der Vorgänger Deville's.

Bekanntlich schwankt beim Topas gleich wie bei anderen krystallisirten Körpern der Winkel der optischen Axen bisweilen an einzelnen Theilen eines und desselben Krystalls. Diese Erscheinung hat aber gewiss keine Beziehung zu der chemischen Zusammensetzung der Substanz, sondern dürfte sich wohl aus den inneren Structurverhältnissen der Krystalle herleiten, die beim Topas insbesondere dem brasilianischen, von Brewster und Descloizeaux beobachtet worden sind.

Die chemische Constitution des Topases kann jetzt, im Allgemeinen wenigstens, nicht mehr zweifelhaft sein. Früher dachte man ihn als Thonerdesilicat, in Verbindung mit Fluoraluminium; Forchhammer hielt ihn für Thonerdesilicat, verbunden mit Fluorkiesel.

Aber schon vor längerer Zeit habe ich zu beweisen gesucht, dass das Fluor genau die Rolle des Sauerstoffs hier wie in anderen fluorhaltigen Silicaten (Glimmer, Apophyllit) spiele, dass es Sauerstoff gleichsam vertrete, oder vielmehr, dass der Topas kieselsaure Thonerde sei, in isomorpher Mischung mit einem gleich zusammengesetzten Kieselfluoraluminium. Ich stützte meine Ansicht auf die chemischen Analogien zwischen beiden Elementen

und auf die Existenz von Verbindungen, welche aus Sauerstoffsalzen und Doppelfluorüren bestehen, deren Kenntniss wir Berzelius verdanken.

Die vollständige und sichere Kenntniss der chemischen Natur des Topases setzt, wie mir scheint, die factische Beantwortung folgender Fragen voraus:

1. In welchem Verhältniss stehen Kiesel und Aluminium?
2. In welchem Verhältniss stehen Fluor und Sauerstoff?
3. Sind diese Verhältnisse für alle Abänderungen die nämlichen oder nicht?
4. Hat der Pyknit eine abweichende Zusammensetzung?

Man wird zugeben müssen, dass die bisherigen Arbeiten diese Fragen nicht mit der nöthigen Sicherheit beantworten, eine solche aber, wie ich hoffe, in den nachstehend mitgetheilten Versuchen finden.

Natürlich kommt alles auf eine möglichst scharfe Trennung der drei Elemente Silicium, Aluminium und Fluor an, und es ist ganz unerlässlich, beim Glühen des Topases mit kohlensaurem Alkali eine gewogene Menge reiner Kieselsäure hinzuzufügen. Es bedarf kaum der Bemerkung, dass die geglühte Masse mit Wasser ausgezogen und der dabei in Auflösung bleibende Antheil von Kieselsäure und Thonerde durch Eindampfen im Wasserbade unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak abgeschieden wird. Die Zerlegung des Unlöslichen mittelst Chlorwasserstoffsäure ist zwar im Ganzen sehr einfach, allein keine Vorsichtsmassregel ist im Stande, die Kieselsäure frei von Thonerde, und umgekehrt, zu liefern. Ich habe deshalb bei allen Analysen die Kieselsäure mit Fluorammonium und Schwefelsäure behandelt und ihren Thonerdegehalt bestimmt, halte dies Verfahren überhaupt für nothwendig bei der Analyse thonerdereicher Silicate. Andererseits wurde die Thonerde, nachdem sie geglüht und gewogen worden, in mässig verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, wobei die Kieselsäure zurückbleibt. Eine derartige Correction, so geringfügig sie zuweilen erscheinen

mag, ist für genaue Versuche auch bei anderweitigen Silicaten von Werth.

In der alkalischen Flüssigkeit, welche das Fluornatrium enthält, und natürlich nur mit Platin oder Silber in Berührung kommen darf, bleibt noch ein wenig Kieselsäure zurück, welche man durch Eindampfen mit einer Auflösung von Zinkoxyd in kohlensaurem Ammoniak abscheidet, worauf man das Zinksilicat durch Salpetersäure zerlegt.

Was endlich die Fällung des Fluors als Fluorcalcium betrifft, so hat H. Rose*) das ältere Verfahren so modificirt, namentlich durch Fernhalten von Ammoniaksalzen, dass die Fluorbestimmung jetzt erst zuverlässig genannt werden kann. Natürlich habe ich von dieser Methode allein Gebrauch gemacht.

Von grossem Vortheil würde eine einfache Methode der Fluorbestimmung sein. Schon Berzelius hatte versucht, das Fluor durch Schmelzen mit Borsäure oder mit saurem phosphorsauren Kalk auszutreiben, indessen wird der Topas dadurch nur wenig angegriffen. Mit gleich ungünstigem Erfolg habe ich metaphosphorsaures Natron (geschmolzenes Phosphorsalz) versucht, wobei nur das bemerkenswerth ist, dass die Menge des (über dem Gasgebläse) ausgetriebenen Fluors bei den Versuchen immer fast dieselbe war, und fast die Hälfte des im Topas enthaltenen ist.

Der Topas wird durch Behandlung mit Fluorammonium und Schwefelsäure zwar zersetzt, doch bleibt immer ein so grosser Theil selbst nach mehrfacher Wiederholung unangegriffen, dass diese Methode sich nicht zu einer Bestimmung der Thonerde eignet.

Die von mir untersuchten Topase sind theils schon früher analysirte (Sachsen, Brasilien, Trumbull und Pyknit), theils solche, deren Analyse hier zum ersten Male erscheint (Schlackenwald, Adun Tschilon).

---

*) Vgl. Traité complet de Chimie analyt. II. 761.

I. Topas vom Schneckenstein in Sachsen. Die bekannte Abänderung in farblosen durchstichtigen Krystallen.

II. Topas von Schlackenwald. Ausser den bekannten durchsichtigen Krystallen kommen dort auch trübe undurchsichtige vor, deren Masse ein ähnliches Ansehen hat, wie die des sogenannten Pyrophysalits von Finbo bei Fahlun. Sie gaben das Material für die Analysen ab. Sie sind oft gelb oder grünlich gefärbt, besitzen eine geringere Härte, und ein etwas geringeres specifisches Gewicht, geben beim Erhitzen 0,5 bis 1 Proc. Wasser, im Uebrigen aber die Zusammensetzung der frischen Topase. Ihre Masse scheint bloss mechanisch etwas verändert zu sein. Wie bekannt, ist die Umwandlung von Topas in Thon (Steinmark) und (angeblich) in Speckstein an mehreren Orten beobachtet, selbst die in Pinit und Glimmer an dem Topas von Finbo. Auch auf der Zinnerzlagerstätte von Schlackenwald sind derartige Thon- oder Specksteinbildungen sehr ausgezeichnet, grossentheils aber wohl aus Feldspathsubstanz hervorgegangen.

III. Stängliger Topas von Altenberg oder sogenannten Pyknit (Stangenstein). G. Rose hat gefunden, dass die Form dieser Abänderung die des Topases ist, und Descloizeaux fand auch das optische Verhalten hiermit im Einklang. Schon Hauy hatte ihn zum Topas gerechnet, die Analysen schienen jedoch eine abweichende Zusammensetzung anzudeuten, wie dies aus dem schon Angeführten erhellt. Meinen Versuchen zufolge ist dies aber nicht der Fall, wiewohl die offenbar weniger harten Stellen der Masse, die ich nicht untersucht habe, möglicherweise in ihrem chemischen Bestande verändert sind.

IV. Topas vom Gebirge Adun-Tschilon im Bezirk von Nertschinsk in Sibirien. Zur Analyse diente ein einzelner grösserer durchsichtiger und farbloser Krystall, dessen Form alle die Eigenthümlichkeiten zeigte,

die Kokscharow an dem Topas jener Lagerstätte hervorhebt *).

V. Topas aus Brasilien. Zur Analyse wurde auch hier ein einzelner Krystall von ziemlich intensiver röthlich-gelber Farbe benutzt.

VI. Topas von Trumbull, Connecticut. Weisse durchscheinende Krystallmasse.

Das specifische Gewicht der untersuchten Topase ist:

Adun-Tschilon........	3,563
Brasilien	3,561
Altenberg (Pyknit).....	3,533
Schlackenwald	3,520
Trumbull...............	3,514

Offenbar steht die Abnahme der Dichte mit einer anfangenden Veränderung und der minderen Härte im directen Zusammenhange.

Die Resultate der Analysen:

	I. Schneckenstein *a*	I. Schneckenstein *b*	II. Schlackenwald *a*	II. Schlackenwald *b*	III. Altenberg. (Pyknit)
Kieselsäure.	33,69	33,37	33,37		33,28
Thonerde...	56,28	56,81	56,52	56,03	55,86
Fluor......	18,54	18,69	18,80	18,28	18,28

	IV. Adun-Tschilon	V. **) Brasilien	VI. †) Trumbull
Kieselsäure....	33,56	33,73	32,38
Thonerde......	56,28	57,39	55,32
Fluor..........	18,30	16,12	16,12

Berechnung der Elementarbestandtheile, des Sauerstoffs aus dem Verlust:

	I. *a*	I. *b*	II. *a*	II. *b*	III.	IV.	V.	VI.
Silicium....	15,72	15,57	15,57		15,53	15,66	15,74	15,11
Aluminium..	29,94	30,22	30,07	29,81	29,72	29,94	30,53	29,43
Fluor.......	18,54	18,69	18,80	18,28	18,28	18,30	16,12	16,12
Sauerstoff...	35,80	35,52	35,56		36,47	36,10	37,61	39,34

*) Materialien z. Mineralogie Russlands II. 232.

**) Mittel aus zwei Versuchen.

†) Nach Abzug von 0,66 Proc. Wasser.

Das Verhältniss der Atome ist demnach:

Si..........	1,15	1,13	1,12		1,1	1,16	1,4	1,3
Al..........	2,28	2,25	2,22	2,27	2,2	2,28	2,7	2,6
Fl..........	1	1	1	1	1	1	1	1
O..........	4,59	4,50	4,49		4,6	4,68	5,5	5,8

Die Schlüsse, welche sich hieraus ergeben, sind folgende:

1. Der Topas enthält auf 1 At. Silicium 2 At. Aluminium. Dies Verhältniss findet sich schon bei Berzelius (wenn man vom Pyknit absieht); es tritt auch, aber weniger scharf, in Forchhammer's Analysen hervor. Man muss daher die Versuche von Deville als ungenau verwerfen.

2. Das Fluor ist im Topas ein Aequivalent des Sauerstoffs; d. h. die Gesammtmenge beider macht 5 At. aus gegen 1 At. Aluminium, wie dies ebenfalls die besten der früheren Analysen dargethan hatten.

3. Das Verhältniss von Fluor und Sauerstoff ist im Allgemeinen $= 1 : 4^1/_2 = 2 : 9$; es ist aber klar, dass alle Fehler in der Bestimmung der beiden übrigen Elemente, da der Sauerstoff direct nicht bestimmt werden kann, auf das gefundene Verhältniss von Einfluss sind, dass die Bestimmung des Fluors selbst, trotz aller Mühe, nicht so scharf ausfallen kann, als z. B. die der Kieselsäure. Ich glaube bemerkt zu haben, dass das Fluorcalcium immer eine kleine Menge Thonerde (oder basisches Fluoraluminium) enthält, welche seine Menge etwas zu hoch, die der Thonerde zu gering erscheinen lässt. Auch kann man sich von der directen Fluorbestimmung durch heftiges Glühen des Topases keine grössere Genauigkeit versprechen. Denn wenn dabei auch wirklich nur Fluorkiesel fortgeht, so differiren die Verluste doch immer (bei Forchhammer um $1^3/_4$ Proc.), worauf wir weiterhin noch besonders zurückkommen werden.

Deshalb erscheint es angemessener, das viel einfachere Verhältniss von 1 At. Fluor gegen 5 At. Sauerstoff im Topas als das wahre zu betrachten. Mit ihm stimmt namentlich die Kieselsäure der Analysen besser.

Dann ist der Topas eine Verbindung von 1 At. Kieselsäure und 1 At. Thonerde, in welcher Verbindung $^1/_6$ des Sauerstoffs gleichsam durch Fluor vertreten wird, oder vielmehr eine isomorphe Mischung von 1 At. Kieselfluoraluminium und 5 At. kieselsaurer Thonerde,

$$Al^2 \left\{ \begin{matrix} O^{5/6} \\ Fl^{1/6} \end{matrix} \right\}^3 + Si \left\{ \begin{matrix} O^{5/6} \\ Fl^{1/6} \end{matrix} \right\}^2 =$$

$$(Al^2 Fl^3 . Si Fl^2) + 5 (Al^2 O^3 . Si O^2).$$

Die Berechnung der Formel ergiebt

I.

6 Si	=	84	=	15,475	=	33,16	Kieselsäure
12 Al	=	163,8	=	30,177	=	56,70	Thonerde
5 Fl	=	95	=	17,502	=	17,50	Fluor
25 O	=	200	=	36,846		107,36	
		542,8		100.			

Wie aus den mitgetheilten Analysen hervorgeht, habe ich aus den Topasen aus Brasilien und von Trumbull 2 Proc. Fluor weniger erhalten als aus den übrigen. Dennoch glaube ich nicht, dass diese Abänderungen eine andere Zusammensetzung haben, um so weniger, als die Fluormengen, welche Forchhammer aus ihnen erhalten hat, mit der Formel im Einklang sind, und mir die Bestimmung dieses Elements hier nicht in dem Grade gelungen ist, wie bei den übrigen. Auch darf man daraus keinen Beweis zu Gunsten von Deville's Ansicht von der Veränderlichkeit des Fluorgehalts entnehmen, denn der Topas von Trumbull ist farblos. Endlich stimmen alle durchsichtigen Topase im specifischen Gewicht überein.

Es bedarf kaum der Bemerkung, dass die Isomorphie von Sauerstoff- und Fluorverbindungen, welche ich für die Constitution des Topases vorausgesetzt habe, in den schönen Untersuchungen Marignac's über die Fluoxywolframiate ihre thatsächliche Bestätigung gefunden hat.

Dem Pyknit kommt, den früheren Versuchen entgegen, die Zusammensetzung des Topases zu; er ist eine Abänderung desselben, in Form und Spaltbarkeit ihm

gleich, freilich an manchen Stellen sichtlich verwittert, weich, und dort vielleicht auch in der Mischung verändert *).

Unter der Voraussetzung, der Topas verliere in hoher Temperatur seinen ganzen Fluorgehalt in der Form von Fluorkiesel, muss die Menge des letzten 23,95 Proc. betragen, $^{5}/_{12}$ der Gesammtmenge des Kiesels enthaltend. Nun hat Forchhammer den Glühverlust = 23 — 24,8 Procent gefunden, Deville im Mittel 23 Proc. Der Rückstand, 76,05 Proc. betragend, enthält dann:

					Sauerstoff
Kiesel.....	9,02	= 11,86	= SiO^2	25,41	= 13,55
Aluminium	30,18	= 39,68	= Al^2O^3	74,59	= 35,91
Sauerstoff..	36,85	= 42,46		100	
	76,05	100.			

In diesem Rückstande ist der Sauerstoff der Kieselsäure und der Thonerde = $^{7}/_{6}$: 3 = 7 : 18; er ist $Al^{12}O^3$, Si^7O^2.

In der Erwartung, durch eigene Versuche von der Richtigkeit dieser Angaben, die wir Forchhammer und Deville verdanken, mich zu überzeugen, übergab ich gewogene Mengen verschiedener Topase in Krystallen und kleinen Bruchstücken dem Hrn. Dr. Elsner, Arkanisten der k. Porcellanfabrik, welcher dieselben der stärksten Hitze des Ofens während eines Brandes aussetzte. Das Ansehen der Proben nach dem Glühen war in allen Fällen ziemlich dasselbe, weisse ungeschmolzene Massen, an der Oberfläche zuweilen schwach verglast, aber der Gewichtsverlust war ein sehr ungleicher, wie folgende Uebersicht zeigt:

Finbo (Pyrophysalith)......	22,98	Proc.
Schneckenstein............	20,73	„
Altenberg (Pyknit).........	19,98	„
Schlackenwald	17,73	„
später	16,23	„
Trumbull..................	16,27	„
später	19,55	„

*) G. Rose, Krystallochem. Mineralsystem, S. 81.

Brasilien	15,40	Proc.
später	14,29	„
Brasilien, andere Probe	14,11	„

Die Hitze des Porcellanofens schien demnach nicht hoch oder anhaltend genug, um alle Topase in der angegebenen Art vollständig zu zersetzen. Da sie aber doch den Schmelzpunct von Roheisen und Stahl sehr weit überschreitet, so wollte ich mich von der Zusammensetzung des Rückstandes überzeugen, insbesondere aber davon, ob derselbe wirklich noch so viel Fluor enthalte, als er unter der Voraussetzung, es entweiche nur Fluorkiesel, enthalten musste.

Zuvörderst wählte ich den brasilianischen Topas, dessen Analyse mitgetheilt wurde, und analysirte die Glührückstände, welche zu verschiedenen Zeiten erhalten waren.

	Ursprüngliche Zusammensetzung	Glührückstand 1 Bei 15,4 Proc.	Glührückstand 2 Bei 14,29 Proc. Verlust
Kieselsäure	33,73	20,22	30,10
Thonerde	57,39	71,34	70,38
Fluor	16,12	1,56	2,47
	107,24	103,12	102,95

Da 15,4 Fluorkiesel = 11,25 Fluor und 14,29 = 10,44 Fluor, so wären diese Mengen Fluor entwichen, und 4,87 resp. 5,68 zurückgeblieben, und die Rückstände hätten ergeben müssen:

Kieselsäure	29,34	29,72
Thonerde	67,84	66,96
Fluor	4,75	6,63
	102,93	103,31.

In diesem Topas war also wirklich noch etwas Fluor enthalten, jedoch schwerlich wird man annehmen dürfen, dass die Analyse, welche genau so wie die aller Topase ausgeführt wurde, nur den dritten oder vierten Theil der wirklichen Fluormenge gegeben habe.

Viel auffälliger aber ist, dass die Glührückstände von Proben, die grössere Gewichtsverluste im Feuer erlitten

hatten, gar kein Fluor oder höchstens eine sehr geringe Menge desselben enthielten, und dass in ihnen das Verhältniss des Kiesels zum Aluminium ein entschieden grösseres ist, als es der Rechnung nach sein sollte. Beispielsweise möge angeführt werden: 1) der Rückstand vom Topas von Schlackenwald; 2) der von Altenberg; 3) der vom Schneckenstein, die resp. 82,27 — 80 — 79,27 Proc., anstatt 76 Proc. betrugen. Wäre der Glühverlust lediglich Fluorkiesel gewesen, so hätten sie folgende Zahlenwerthe geben müssen:

	1.	2.	3.
Kieselsäure....	28,13	27,15	27,02
Thonerde	68,70	69,83	71,65
Fluor..........	5,84	4,59	3,54

Sie haben aber geliefert

	1.	2.	3.
Kieselsäure....	31,78	31,81	32,86
Thonerde......	68,82	68,74	67,30
	100,60	100,55	100,16

Wie mir scheint, ist hier kein anderer Schluss zulässig, als der, dass in der Glühhitze, wahrscheinlich unter Mitwirkung von Wasserdampf, auch ein Theil Fluoraluminium verflüchtigt, der Rest aber unter Entwickelung von Fluorwasserstoffsäure in Thonerde verwandelt wird, so dass der aufgenommene Sauerstoff das Gewicht des Rückstandes vergrössert. In theoretischer Beziehung ist der von Forchhammer und Deville angenommene Vorgang insofern nicht gerade wahrscheinlich, als danach das Fluoraluminium dem Silicat einen Theil der Säure entziehen, und sich mit derselben zu Fluorkiesel und Thonerde umsetzen müsste.

Ueber ein neues Mineral von Borneo;

von

F. Wöhler*).

Das hier zu beschreibende Mineral, merkwürdig durch seine unerwartete Zusammensetzung, ist dem feinkörnigen gediegenen Platin von Borneo beigemengt. Dieses Platinerz verdanke ich der Güte der Hrn. Waitz in Cassel, der lange Zeit auf Java lebte und es von da mitbrachte. Es ist dasselbe Platinerz, von dem ich 1855 von Hrn. Böcking eine Analyse machen liess **). Das neue Mineral wurde damals nicht beachtet oder vielleicht für Chrom- oder Titaneisen gehalten. Es ist in nicht unansehnlicher Menge darin enthalten.

Dasselbe bildet sehr kleine Körner oder Kugeln von dunkel-eisenschwarzer Farbe und grossem Glanz. Es war gerade der letztere, wodurch das Mineral die Aufmerksamkeit auf sich zog. Es hat darin grosse Aehnlichkeit mit krystallisirtem Eisenglanz; vielleicht ist es etwas heller. Viele Körner haben ebene, stark glänzende Krystallflächen, die nach den Messungen meines Freundes Sartorius von Waltershausen, der die nähere, mühsame Bestimmung seiner Krystallformen übernommen hat, Flächen des regulären Octaëders sind. Es ist sehr hart und sehr spröde und giebt ein dunkelgraues Pulver. Nach einer approximativen Wägung fand ich sein spec. Gew. etwas über 6. Beim Erhitzen verknistert es so heftig wie Bleiglanz. Es ist nicht schmelzbar vor dem Löthrohr, riecht aber dabei stark nach schwefliger Säure und nachher anhaltend nach Osmiumsäure. Selbst von Königs-

---

*) Im Separatabdruck eingesandt. D. R.

**) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 96. S. 243. — In diesem Platinerz fand sich ein Würfel und ein sehr regelmässiges Octaëder von Platin, beide freilich nur sehr klein.

Ueber das Vorkommen des Platins, des Goldes und der Diamanten auf Borneo siehe die interessanten Mittheilungen in Poggendorff's Annal. Bd. 55, S. 526 und Bd. 103, S. 656.

wasser und glühend schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali wird es nicht angegriffen.

Im Silbertiegel mit Kalihydrat und Salpeter geschmolzen, löst es sich mit grünlicher Farbe auf. Nach dem Erkalten ist die Masse braun und wird von Wasser mit prächtig orangegelber Farbe aufgelöst. Die Lösung riecht nach Osmiumsäure, und Salpetersäure bildet darin, unter Vermehrung des Osmiumgeruchs, einen reichlichen schwarzen Niederschlag. Hierdurch gaben sich zwei Hauptbestandtheile zu erkennen: Osmium und Ruthenium.

Das niedrige specifische Gewicht und die Farbe liessen in dem Mineral eine Sauerstoff-Verbindung vermuthen. Es wurde daher in einem Strom von getrocknetem Wasserstoffgas zum Glühen erhitzt. Sogleich begann die Bildung von Schwefelwasserstoff und dauerte lange fort, ohne dass sich die geringste Spur von Wasser zeigte. Es war so als dritter Bestandtheil Schwefel nachgewiesen. Weitere sorgfältige Versuche zeigten, dass diese drei Bestandtheile, Ruthenium, Osmium und Schwefel, die einzigen des Minerals sind und dass es keines der anderen Platinmetalle enthält; wenigstens waren sie nicht in der kleinen zur Analyse angewandten Menge zu entdecken und würden jedenfalls als unwesentlich zu betrachten sein, wenn sie noch darin entdeckt werden sollten.

Zur quantitativen Analyse wurden die sorgfältig ausgesuchten Körner unter Wasser fein gerieben und geschlämmt.

0,3145 Grm. wurden in einer Kugelröhre von schwer schmelzbarem Glas so lange in einem Strom von getrocknetem Wasserstoffgas zum Glühen erhitzt, als noch die Bildung von Schwefelwasserstoff wahrnehmbar war. Die Substanz wog nachher 0,2145 Grm., das Mineral hatte also 31,79 Proc. Schwefel verloren.

Der Rückstand war nur wenig heller geworden. Er wurde wiederholt mit neuen Mengen Königswasser digerirt und gekocht, bis die Säure nichts mehr auflöste und farblos blieb. Es blieben 0,176 Grm. oder 55,96 Proc.

vom Gewicht des Minerals Ruthenium als graues schimmerndes Metallpulver ungelöst zurück.

Die davon decantirte Lösung war tief rothgelb. Nachdem die meiste Säure davon ahgedunstet war, wurde sie mit Ammoniak versetzt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet und die schwarze Masse geglüht, zuletzt im bedeckten Tiegel im Dampf von kohlensaurem Ammoniak. Es blieben 0,029 Grm. graues metallisches Ruthenium oder 9,22 Proc. vom Gewicht des Minerals. Es wurden also im Ganzen 65,18 Proc. Ruthenium erhalten. Beide Mengen erwiesen sich als Ruthenium dadurch, dass sie von einem schmelzenden Gemenge von Kalihydrat und Salpeter aufgelöst wurden, dass sich die braune Masse nachher mit der charakteristischen orangegelben Farbe in Wasser löste und dass Salpetersäure aus dieser Lösung schwarzes Ruthensesquioxydul fällte.

Die Menge des Osmiums musste aus dem Verlust bestimmt werden, da bei einer so kleinen Menge des Minerals, wie sie zu Gebote stand, die zur directen Bestimmung dienenden Methoden nicht ausführbar waren. Ein grosser Theil des Osmiums musste sich bei der Behandlung mit Königswasser als Osmiumsäure verflüchtigen. Dennoch aber blieb eine nicht unbeträchtliche Menge in dem erhaltenen Ruthenium zurück, und zwar sowohl in dem in Königswasser ungelöst gebliebenen, als auch in dem aufgelöst gewesenen Antheil, wie der starke Geruch nach Osmiumsäure zeigte, als die durch Schmelzen mit Kalihydrat erhaltene Masse in Wasser gelöst und mit Salpetersäure gesättigt wurde.

Die Analyse ergab hiernach:

Schwefel........	31,79
Ruthenium.......	65,18
Osmium.........	3,03.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass in dem Mineral beide Metalle mit Schwefel verbunden enthalten sind, dass aber die Hauptmasse des Minerals von Ruthensesquisulfuret, Ru^2S^3, ausgemacht wird, denn mit keiner

anderen Schwefelungsstufe sind die obigen Zahlen in einige Uebereinstimmung zu bringen. Wie erwähnt wurde, ist der Gehalt an Ruthenium, weil es noch Osmium enthielt, zu hoch, folglich der an letzterem zu niedrig gefunden worden; so lange aber die Menge des Osmiums nicht direct und genau bestimmt ist, lässt sich über die Schwefelungsstufe, in der es mit dem Schwefelruthenium verbunden ist, nichts Sicheres sagen. Am wahrscheinlichsten ist es, dass es ebenfalls als Sesquisulfuret im Mineral enthalten und, vielleicht als isomorph mit dem Ruthensesquisulfuret, mit diesem zusammenkrystallisirt ist.

Nimmt man, wie es nicht unwahrscheinlich ist, den Osmiumgehalt um 2 Proc. höher und den Ruthengehalt demnach um 2 Proc. niedriger an, als sie gefunden wurden, und nimmt man an, dass das Osmium als das der Säure analoge Sulfid, $Os S^4$, mit dem Ruthensesquisulfuret verbunden sei, so könnte man das Mineral nach der Formel $12 (Ru^2 S^3) + Os S^4$ zusammengesetzt betrachten, nach welcher es bestehen würde aus:

Schwefel.........	32,12
Ruthenium........	62,88
Osmium.........	5,00

das heisst aus:

Ru^2S^3.............	91,8
$Os S^4$.............	8,2

Eine Wiederholung der Analyse mit neuem und reichlicherem Material, das ich zu erhalten hoffe, wird diese Ungewissheit aufklären; jedenfalls ist das Mineral schon dadurch von Interesse, dass es das erste Beispiel des natürlichen Vorkommens von Schwefelverbindungen der Platinmetalle darbietet. Statt des langen chemischen Namens, schlage ich dafür den kurzen und wie ich denke, wohllautenden Namen *Laurit* vor.

Da das Ruthenium für sich in Königswasser ganz unlöslich ist, so musste es auffallen, dass sich aus dem

mit Wasserstoffgas behandelten, also entschwefelten Mineral über 9 Proc. dieses Metalls auflösten. Dies hat offenbar darin seinen Grund, dass bei der Trennung des Schwefels von den beiden Metallen das Osmium mit einer gewissen Menge Ruthenium zu einer Verbindung zusammentrat, welche die Eigenschaft hat, von Königswasser aufgelöst zu werden. Nimmt man an, diese Verbindung sei Ru^4Os, so müssten von 100 Th. Laurit, wenn er 5 Procent Osmium enthält, 10,5 Ruthenium aufgelöst werden. Bei der Analyse wurden 9,22 aufgelöst gefunden.

Das Steinsalzbergwerk Stassfurt und die Vorkommnisse in demselben;

von

Dr. E. Reichardt,

Professor in Jena *).

Die Wichtigkeit und Grossartigkeit dieses Fundortes in mehrfacher Beziehung berechtigt vielleicht auch zu einer eingehenderen Besprechung in diesen Blättern, besonders, da die Bedeutung dieser Lagerstätte nicht mehr allein in dem Abbaue des Steinsalzes, sondern in einem fast noch höheren Grade in den sogenannten Kalisalzen gesucht werden muss, Salze, welche als Novitäten in die Lehrbücher der Mineralogie aufzunehmen sind.

Ausser einer Reihe von kleineren Abhandlungen in Poggendorff's Annalen, Zeitschrift für Naturwissenschaften von Giebel und Heintz, Archiv der Pharmacie u. s. w., sind an grösseren Arbeiten nur erschienen:

Das Steinsalzbergwerk in Stassfurt, von mir, in den

*) Vom Hrn. Verfasser als Separatabdruck eingesandt.
D. Red.

Acten der k.k. Leopold. Akad. der Wissenschaften, 1860 veröffentlicht; und

die Steinsalzbergwerke bei Stassfurt, von F. Bischof, Königl. Bergrath und Director des Steinsalzwerks (Preuss. Besitz. R.). Halle, 1864.

Natürlich ist meine Arbeit mehr von dem chemischen Gesichtspuncte aus entworfen, die zweite, wie es mir scheint, mehr vom bergmännischen und werden wir öfters auf beide Bearbeitungen Bezug nehmen müssen.

Das jetzt abzubauende Steinsalzlager in Stassfurt bei Magdeburg ist jedenfalls im Zusammenhang mit den so zahlreichen Salzquellen Thüringens aufzufassen, welche rings herum den Thüringer Wald zu umziehen scheinen und sich bis an den Harz erstrecken. Die Grösse des Raumes, welchen sie umfassen, lässt mit einigem Rechte auch den Reichthum des unterliegenden Salzes vermuthen.

Der Harz theilt, nach Veltheim's Annahme, diese Salzdistricte in 2 Becken, der Richtung des Harzgebirges entsprechend, in das Magdeburg-Halberstädtische und das Thüringer. Der Höhenzug des Kyffhäussers spaltet wiederum das Thüringer Becken in einen südlichen und nördlichen Theil. Ueberall sind die Soolquellen reichlich vertreten und an sehr vielen Orten auch tiefer gehende Bohrversuche nach Steinsalz oder nach stärkeren Soolquellen ausgeführt worden.

Stassfurt liegt in dem Magdeburg-Halberstädtischen Becken. Den geeignetsten, augenblicklichen Einblick in die weiteren Lagerungs-Verhältnisse gestattet die von Bischof gebotene Zusammenstellung der mit Erfolg gekrönten Bohrversuche auf Steinsalz, welche ich dem Werkchen desselben über Stassfurt unmittelbar entnehme *):

*) Bischof, Steinsalzbergwerke Stassfurts, S. 5.

									Thüringer Becken.				
		Schönebeck.					Stassfurt.						
	Schöningen.	No. 8.	No. 5.	No. 6.	No. 4.	No. 3.	Preussen.	Anhalt.	Stotternheim.	Buffleben.	Erfurt.	Heinrichshall.	Artern.
Höhe über der Ostsee — Fuss:	315	168					221	235	538	913	598	?	440
Alluvial- und Dilu-vial-Schichten	5	200	37	30	25	30	27	20	20	15	43	—	335
Keuper- und Let-tenkohle	529	—	—	—	211	435	—	—	600	125	649	—	—
Muschelkalk	600	—	166	877	1067	1087	—	—	385	380	377	—	—
Gyps mit rothem Thon u. Mergel	—	—	—	—	—	—	—	—	169	158	—	—	—
Bunter Sandstein..	392	800	1277	473	377	212	576	—	—	—	—	166	249
Gyps mit Anhydrit und Mergel...	—	—	—	—	—	—	213	460	—	—	—	143	195
Zechstein	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	207
Tiefe bis zur Stein-salzbildung....	1526	1000	1480	1380	1680	1764	816	480	1174	678	1069	259	986
Das Steinsalz liegt im Gebiete des	bunten Sandsteins								Muschel-kalkes			Zech-steines.	

Besonders interessant sind hierbei die Verschiedenheiten der durchsunkenen Gebirge bei den so nahe liegenden Schichten des Preussischen und Anhaltinischen Stassfurts *). 3720 Fuss in nordwestlicher Richtung von dem Preussischen Salzwerke hat das Herzogthum Anhalt gleichfalls zwei Schächte niedergetrieben, nachdem die vorhergehenden Bohrversuche das Steinsalz ergeben hatten; jedoch gestalteten sich hier die Verhältnisse weit günstiger, indem das Steinsalz schon in der Tiefe von 454 Fuss erreicht wurde, in den Preussischen Werken erst bei 816 Fuss. In den Anhaltinischen Schächten fehlt die bedeutende Zwischenlagerung des Sandsteines, dagegen fand sich Gyps mit Anhydrit in grösserer Mächtigkeit. Diese Verschiedenheiten bei so grosser Nähe zeigen recht deutlich die späteren Niveauveränderungen der an- und abgelagerten Gebirgsmassen.

*) Das Anhaltische Steinsalzwerk führt den Namen Leopoldshall.

B.

Vergleichen wir die hier gebotenen Bohrresultate auf Steinsalz mit den sonst bekannten Lagerungsverhältnissen anderer Steinsalzlager, so ist eine Abnormität nicht zu erkennen. In dem Anhaltinischen Werke wurde nach dem Gyps und Anhydrit, dem Salzthon u. s. w. das Steinsalz aufgefunden in einer Mächtigkeit von circa 70 Fuss, hierauf folgen die sogenannten Abraumsalze und in grösserer Tiefe, von 635 Fuss an, wiederum das reine Steinsalz, welches bis auf eine Tiefe von 365 Fuss durchbohrt wurde, ohne ein Ende zu erreichen. In den Preussischen Schächten ist das obere, weniger mächtige Steinsalzlager nicht beobachtet worden, dagegen ist der Bohrversuch in reinem Steinsalze bis zu 1066 Fuss fortgesetzt worden, ohne auch hier durchzubohren. Der horizontale Abbau in dem Preussischen Stassfurt hat auch schon eine Länge von 600 Fuss erreicht. Vergleicht man diese bis jetzt eigentlich unerhörten Zahlen für Steinsalzlager, so berechtigt sich vielleicht der Ausdruck, dass man hier in der Tiefe wahre Salzberge angehauen hat oder ein Salzgebirge, dessen Ausdehnung nach den weiter oder näher gelegenen Soolquellen, nach den jetzt schon auf Steinsalz gelangten Bohrversuchen eine ungeheure sein kann, jedenfalls ist in dem Aufschluss der beiden Werke zu Stassfurt in Preussen und Leopoldshall in Anhalt übergenügend die locale Mächtigkeit erwiesen.

Würde nun schon die massenhafte Lagerung des Steinsalzes genügen, diesen Fund als ein ganz ausserordentliches Ereigniss der Zeit zu begrüssen, so liegt momentan die grösste Wichtigkeit dieses Fundortes nicht in dem Steinsalze, oder wenigstens nicht allein, sondern in den auf der mächtigsten Steinsalzlagerung aufliegenden Mutterlaugensalzen, welche sich durch die Reichhaltigkeit an Kali auszeichnen und beide Salzwerke, zu Stassfurt und Leopoldshall, sind für jetzt die einzigen Fundorte der Erde, wo Kalisalze in leicht löslicher und leicht zu gewinnender Form in solcher Masse ausgebeutet werden können.

Die Bedeutung eines Bergwerkes für Kali bedarf keiner näheren Erörterung und versuchen wir es daher, uns dem Steinsalze von oben her zu nähern, der Reihenfolge nach die bis jetzt bekannten, grösstentheils neuen Vorkommnisse zu betrachten.

Schon in dem auf dem Salzlager aufliegenden Gyps und Anhydrit fanden sich bei dem Abbau Drusenräume mit Steinsalz vor; ein Exemplar aus dem Werke Leopoldshall zeigte Anhydrit als Unterlage, auf diesem aufsitzend, und zwar meist auf den Ecken, Steinsalzwürfel und auf und um letztere wieder feinere und stärkere, reinste Gypskrystalle. Eben so war hier ein mit Gyps durchsetzter Salzwürfel gefunden worden.

Zwischen dem Steinsalze und der Gyps- und Anhydritlagerung befinden sich die zuerst als Abraumsalze bezeichneten Salze, welche als Abraum entfernt werden mussten, um auf das Steinsalz zu gelangen. Die Mächtigkeit dieser Zwischenschicht beträgt gegen 200 Fuss. Bischof theilt das Lager in mehrere Abtheilungen, welche einen geeigneteren Einblick gestatten, obgleich er selbst ausspricht, dass diese Theile keineswegs genau begränzt seien. Zu unterst, als Sohle, so weit der Bohrversuch fortgesetzt wurde, liegen 685 Fuss reines Steinsalz, dem folgen nach oben 200 Fuss mehr unreines Steinsalz mit leichter löslichen Salzen versehen, doch hauptsächlich noch Steinsalz, dann folgen 180 Fuss Salzmasse, welche neben Steinsalz besonders schwefelsaure Verbindungen enthält und endlich 135 Fuss von Steinsalz, Bittersalzen und Kalisalzen.

Bei den Bohrversuchen in Stassfurt gelangte man natürlich zuerst in diese Salzschicht von Kalisalzen, Verbindungen von Chlormagnium, schwefelsaurer Talkerde u. s. w., welche im Allgemeinen zerfliesslich sind und wegen der oft sehr bunten Färbung und dem bitteren Magnesiageschmack bunte, bittere Salze oder Abraumsalze genannt wurden. Die erste Auffindung dieser Salze durch Bohrversuch und Abbau war keineswegs eine erfreuliche,

da man noch keine Anwendung kannte und als es mir vergönnt war, das erste Mal, im Jahre 1859, das Salzwerk zu besuchen, war man bemüht, für Vermauerung dieser Feuchtigkeit und entzündliche Gase führenden Schichten zu sorgen, um dieselben für das eigentliche, ganz trockene Steinsalzlager unschädlich zu machen. Jetzt ist die Lage eine andere, der Abbau der Abraumsalze in beiden Werken, Stassfurt und Leopoldshall, ist ein sehr bedeutender und besonders rentirender.

Die obere Abtheilung, unmittelbar an den Anhydrit oder den damit verknüpften Salzthon anschliessend, nach Bischof von einer Mächtigkeit von circa 135 Fuss wird besonders durch ein Salz charakterisirt, dem wichtigsten Kalisalze des dortigen Lagers, durch Carnallit, weshalb Bischof mit Recht den Namen Carnallitregion wählt. Bischof giebt als ungefähre Zusammensetzung an: 55 Procent Carnallit, 25 Proc. Steinsalz, 16 Proc. Kieserit und 4 Proc. Chlormagnesium-Hydrat (in welcher Form?).

Carnallit.

KCl + MgCl + 12 HO, ungefärbt bis milchweiss, gewöhnlich rosaroth bis dunkelroth gefärbt.

Die ersten Untersuchungen dieses Salzes und Begründung der Formel rühren her von H. Rose und von Oesten; dieselben fanden:

	I.	II.	III.
Chlormagnesium........	31,46	30,51	36,03
Chlorkalium...........	24,27	24,27	27,41
Chlornatrium..........	5,10	4,55	0,23
Chlorcalcium..........	2,62	3,01	—
Schwefelsaure Kalkerde.	0,84	1,26	1,14
Eisenoxyd (eingemengt).	0,14	0,14	—
Wasser als Verlust....	35,57	36,26	36,33
	100,00	100,00.	

Analyse III. betrifft sehr reinen, milchweissen Car-

nallit, von Siewert untersucht. Meine Untersuchungen eines reinen, schwach rosagefärbten Stückes ergaben:

			berechnet:
Magnium	8,588	8,588	8,884
Natrium	2,359	K = 13,441	14,068
Kalium	9,458		
Chlor	38,459	38,459	38,234
Wasser als Verlust	41,136	39,512	38,814
	100,000	100,000	100,000.

Dieses Salz, welches Rose zu Ehren des Berghauptmanns v. Carnall benannte und gegen 17 Proc. Kali oder 27 Proc. Chlorkalium im reinsten Zustande enthält, ist bis jetzt der Quantität nach das wichtigste Vorkommen Stassfurts, neben dem eigentlichen Steinsalze. Dasselbe ist leicht zerfliesslich und hinterlässt dabei einen grossen Theil des Chlorkaliums, verdunstet man eine wässerige Lösung, so krystallisirt das Chlorkalium heraus, welche Eigenschaft zur Gewinnung des Chlorkaliums fabrikmässig ausgebeutet wird. Dasjenige Kalisalz, welches jetzt von Stassfurt der Industrie in grösster Menge geboten wird, ist das Chlorkalium.

Der Carnallit besitzt ein spec. Gew. von 1,60. Zwei Wägungen bei 19^0,5 C., in Benzin ausgeführt, ergaben mir nach der Berechnung auf Wasser 1,599 und 1,6005.

Selten findet sich der Carnallit ganz rein, durchsichtig und farblos, gewöhnlich treten die schon oben erwähnten, rothen Färbungen in sehr verschiedener Intensität auf, seltener und gewöhnlich erst bei Berührung mit den betreffenden Schichten wird Carnallit durch Kieserit bis michweiss gefärbt oder durch thonige, erdige Beimischung grau, überhaupt schmutzig.

Die rothe Färbung rührt von einer höchst interessanten Beimengung von Eisenglimmer oder Eisenoxydhydrat her, erstere Beimischung fand schon H. Rose bei den ersten Untersuchungen, letztere wies ich bei den wenigen Stücken des Minerals nach, welche mir

bei meinen früheren Untersuchungen geboten werden konnten *).

Der Eisenglimmer findet sich hier in äusserst regelmässigen, sechsseitigen Blättchen oder rhombischen Tafeln, oder langen, scheinbar sechsseitigen Nadeln und repräsentirt also darin die sonst bekannten Vorkommnisse desselben. Er ist nur mikroskopisch in diesen Gestalten

---

*) Gewiss ist Herrn Bergrath und Director des Preuss. Salzwerkes Stassfurt Bischof für Abfassung seines Werkchens über das Lager Niemand dankbarer, wie ich, wo ich schon seit längerer Zeit dieser Lagerstätte eine stärkere Theilnahme gewidmet habe, allein geradezu unangenehm berührt es, wenn man fast auf jeder Seite einen Tadel oder einen Zweifel über die Angaben vorfindet, welche ich oder auch Andere früher gegeben haben, noch dazu, wo in meiner Originalarbeit jeder Thatsache, von Anderen oder mir ermittelt, möglichst Rechnung getragen ist. Es ist geradezu eine, gelind ausgedrückt, Selbstüberschätzung, wenn Jemand die Thatsachen, welche ein Anderer angiebt, deshalb für falsch erklärt, weil es seinen eigenen Forschungen noch nicht gelungen war, sie zu bestätigen, z. B. hinsichtlich des Schwefels im Polyhalit (siehe später) und selbst nicht im Stande ist, in dem gebotenen Werkchen die chemischen Formeln richtig zu schreiben, z. B. Tabelle zu Seite 38: Anhydrit = $Ca.O.S.O^3$, auf derselben Seite $2Ca.O.SO^3$ u. s. w., Interpunctionen ohne allen Sinn; oder Angaben, wie S. 26, wo der Kieserit mit Wasser so erhärten soll, wie das Kalkerdehydrat. Druckfehler können so häufig wiederkehrende Angaben oder so langgestreckte Worte doch nicht sein.

Hinsichtlich der rothen Färbung des Carnallits fand ich Eisenoxydhydrat in den wenigen, mir damals zugänglichen Stücken, wo der Abbau der Kalisalze noch gar nicht begonnen hatte, bemerkte aber ausdrücklich in meiner Arbeit, dass Rose bei dem Lösen in Wasser Eisenoxyd in glimmerartigen Blättern als Rückstand erhalten habe, nach Rose's Angabe 0,14 Proc. Bischof giebt sich nicht die Mühe, meine Angaben vollständig durchzusehen oder sie zu wiederholen, sondern äussert endgültig: „Der oben erwähnte Eisenglimmer, aus reinem Eisenoxyd bestehend, obgleich Reichardt die färbende Substanz des Carnallits für Eisenoxydhydrat ansieht“ u. s. w. Derartige Urtheile sind oberflächlich, sie werden in den weiteren Resultaten wohl genügend Erledigung finden.

erkennbar und zeigt sich dann rothgelb bis fast farblos. Hier und da tritt er im Carnallit so stark auf, dass man den Glanz des Glimmers mit unbewaffnetem Auge deutlich bemerkt, oft finden sich dabei auch dunklere Parthien, bis schwarzglänzend. Wird derartiger Glimmer vorsichtig geschlämmt, so hinterbleiben mehr isolirt die schwarz gefärbten Glimmertheile und nun beobachtet man unter dem Mikroskope sowohl die stärkeren, schwereren, sechsseitigen Glimmertafeln und Nadeln, als auch reguläre Krystalle, schöne Octaëder oder Combinationen des regulären Systems. Es lag nahe, auf Magneteisen zu schliessen, jedoch sind diese Krystalle nicht magnetisch. Mit ganz concentrirter Salzsäure behandelt, werden diese Glimmertheile sehr langsam angegriffen und zwar netzförmig zerfressen, so dass bei den sechsseitigen Blättchen gewissermassen das Gerippe am längsten widersteht, bei den regulären Formen konnte hierbei kein Eisenoxydul nachgewiesen werden *). Der reine Eisenglimmer wird beim Glühen fast gar nicht verändert, nur nach dem Erkalten leichter angreifbar durch Säuren. Prüfungen auf Titan ergaben negative Resultate.

Gleich häufig tritt nach den mir zugekommenen Sendungen die Färbung des Carnallits durch Eisenoxydhydrat auf, namentlich bei den weniger klaren und natürlich weniger glänzenden Stücken. Gemenge von Eisenglimmer und Eisenoxydhydrat finden sich gleichfalls allgemein. Bei dem Lösen des Carnallits in Wasser, was ungemein leicht erfolgt, scheiden sich Glimmer wie Eisenoxydhydrat ab und lagern sich schliesslich am Boden;

*) Hinsichtlich des Vorkommens des Eisenoxyds in Octaëdern sind übrigens zu vergleichen: Rammelsberg: Poggend. Annal. 104, 497 u. f.; Jahresber. von Liebig und Kopp, 1858, S. 687 über Martit und Dewalque, Instit. 1859, 330; Jahresbericht wie oben 1859, S. 775; so wie endlich Jahrbuch der Chemie u. Pharm. 1865, S. 258 von Blum; letzterer glaubt keine Dimorphie, sondern Pseudomorphosen von Magneteisen annehmen zu müssen.

bei dem Eisenoxydhydrat findet man aber fast immer zusammenhängende, fadenähnliche Massen, welche sehr oft noch mit Glimmerkrystallen behaftet sind und völlig das Aussehen von organischen Resten gewähren. Die sorgfältigsten mikroskopischen Prüfungen, welche freundlichst von Herrn Prof. Pringsheim mit unternommen wurden, ergaben kein Zellgewebe *), sondern nur zusammenhängende Fäden, an denen gleichzeitig oft mikroskopische, farblose, lange Nadeln anhafteten.

Organische Substanz. Lässt man Stücke gefärbten Carnallits in Wasser längere Zeit ruhig liegen, so kann man sehr leicht die zusammenhängenden, specifisch leichten Massen erkennen, welche gern an den Wandungen der Gefässe sich anhängen oder auf der Flüssigkeit schwimmen u. s. w. Weder Salzsäure noch Kalilösung wirken darauf ein, so dass durch erstere das Eisenoxydhydrat leicht entfernt werden kann, nur concentrirte Säuren oder Alkalilösungen wirken endlich zerstörend. Obgleich eine Organisation dieser Substanzen nicht mehr erkennbar ist, so bestehen dieselben doch zweifellos aus organischen Substanzen. Bei dem Glühen mit dem Eisenoxydhydrat reduciren sie dasselbe zu schwarzem, magnetischen Eisenoxydoxydul, welches nach längerem Glühen an der Luft wieder zu Eisenoxyd wird. In der unten geschlossenen Glasröhre geglüht, scheidet sich bei den möglichst reinen Massen Kohle ab, es entwickeln sich bituminöse, Theer enthaltende Stoffe, sehr häufig verbunden mit alkalischer Reaction der Dämpfe, kurz alle Reactionen, wie sie die organischen Substanzen gewähren. Glüht man solche lockere, fadigen Gemenge, so werden sie sofort zerstört und sind nicht mehr unter dem Mikroskope sichtbar.

---

*) Nach den Angaben von Bischof und Karsten (Sitzungsber. der deutschen geolog. Gesellschaft vom 3. Mai 1865) wären deutliche Zellen von *Sphagnum* und einer nicht sicher bestimmbaren, holzartigen Pflanze, vielleicht einer Cycadee, im Carnallit gefunden worden.

Zur Beruhigung des Herrn Bischof sei bemerkt, dass der Eisenglimmer sich natürlich wie Eisenoxyd verhält, das hier besprochene Hydrat, wie ich es in sehr grosser Menge gefunden habe, aber Wasser enthält u. s. w.

Die feinen nadelförmigen Krystalle, welche sehr oft mit diesen organischen Substanzen verbunden sind und durch dieselben in Wasser schwimmend erhalten werden, gaben vor dem Löthrohre die Reactionen auf Kieselsäure.

Schwefel. Bei meinen früheren Untersuchungen des Polyhalits von Stassfurt fand ich Schwefel eingemengt, durch Sublimation oder durch Lösungsmittel isolirbar. Wiederholt ergaben diese mit Wasser von allen dadurch entfernbaren Theilen befreiten Rückstände des Carnallits beim Glühen in der einseitig geschlossenen Glasröhre Sublimate, gleichzeitig verbunden mit dem charakteristischen Geruch nach schwefliger Säure. Endlich wurde durch Aether Schwefel ausgezogen und in gelben Krusten als Abdampfrückstand erhalten. Beim Erhitzen zeigte sich der eigenthümliche Geruch nach Schwefel, mit Salpetersäure gekocht bildete sich Schwefelsäure. Um alle Täuschungen zu umgehen, wurden nur selbst geschlagene, von den äussern Theilen vollständig befreite Stücke dazu verwendet.

Anhydrit, Kieserit und Kieselsäure. Wenn man grössere Mengen von selbst äusserlich völlig reinem Carnallit in Wasser löst und das Ungelöste für sich durch Schlämmen in leichtere und schwerere Theile spaltet, so hinterbleiben stets gleichzeitig noch weissliche Körper, welche sich unter dem Mikroskope theilweise schön krystallisirt zeigen. Abgesehen von dem vielleicht noch vorhandenen Eisenglimmer bestanden die von mir erhaltenen Reste aus Kieserit, Anhydrit und Quarzkrystallen. Lässt man längere Zeit Wasser auf ein solches Gemenge einwirken, vielleicht noch unterstützt durch Wärme, so löst sich der Kieserit allmälig auf, verdünnte Salzsäure greift dann auch langsam den An-

hydrit an, jedoch sehr verschieden, so dass erst nach wiederholtem Kochen sämmtliche Anhydritkrystalle entfernt werden können und die Kieselsäure allein hinterbleibt. Der Kieserit zeigte mir keine bestimmbare Krystallformen, der Anhydrit fand sich öfters in schön ausgebildeten Krystallen, jedoch weniger schön und namentlich viel kleiner als die einzelnen Vorkommnisse desselben im Kieserit; gewöhnlich waren es flache Tafeln mit oft sehr schöner stängliger Zusammensetzung. Die Kieselsäure endlich kommt sowohl in mehr abgerundeten Stückchen vor, wie feiner Sand, als auch in den reinsten sechsseitigen Säulchen, in verschiedenen Richtungen mit einander verbunden. Ihre chemische Constitution wurde sowohl durch das Verhalten gegen Phosphorsalz, wie durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und späterer Abscheidung festgestellt.

Das höchst interessante Vorkommen des Carnallits in so grosser Menge erhält dadurch noch eine besondere Bedeutung, dass dieselbe Verbindung, KCl + 2 MgCl + 12 HO, vor der Auffindung des Minerals als Product der Krystallisation der Mutterlauge von Meerwasser schon erkannt worden war. v. Liebig*) erhielt dieses Salz im Jahre 1827 zuerst bei der Krystallisation der Mutterlauge der Saline zu Salzhausen, Marcet wies nach, dass Weingeist das Chlormagnium entziehe und dass auch die wässerige Lösung sich in beide Salze spalte, sobald sie durch Eindampfen concentrirt werde — das Verfahren der heutigen Gewinnung des Chlorkaliums daraus. Die ausführlichsten Versuche über die bei dem Verdunsten des Meerwassers sich allmälig ausscheidenden Salze gab J. J. Usiglio**), welcher bei gradationsweise vor sich gehender Concentration nach einander erhielt: 1) etwas Eisenoxyd und kohlensauren Kalk, 2) kohlen-

*) Annalen der Chemie und Pharmacie, XXXIII. 5.

**) Annal. de Chim. et de Phys. [3.] XXVII. 172: Jahresber. für Chem. u. Phys. von Liebig und Kopp, 1849, S. 643 ff.

sauren Kalk; 3) Gyps; 4) Gyps mit Chlornatrium, schwefelsaure Talkerde, Brom- und Chlormagnium, letztere in sehr geringer Menge; 5) bei steigernder Verdichtung der Lauge und besonders dem Temperaturwechsel von Tag und Nacht: Chlornatrium, Bittersalz, auch Chlorkalium; 6) fast reines Bittersalz; 7) neben den obigen Salzen ein neues Product, schwefelsaure Kalitalkerde,

$$KO, SO^3 + MgO, SO^3 + 6 HO;$$

8) den besprochenen Carnallit, und zuletzt enthielt die Lauge von 1,372 spec. Gew. nur noch etwas Kochsalz, Bittersalz, neben viel Chlormagnium, welches letztere endlich auch krystallisirte.

Der Vorgang dieser Salzabscheidung gewährt gewissermassen einen Einblick in die Entstehung der verschiedenen Salze, wie sie jetzt in Stassfurt thatsächlich in grösster Masse vor unsern Augen liegen.

v. Liebig gab an, dass das Doppelsalz Chlormagnium-Chlorkalium (Carnallit) in unregelmässigen Octaëdern krystallisire; Rammelsberg giebt in seinem Handbuche über krystallographische Chemie das sechsgliedrige System (Dihexaëder) an. Obgleich noch keine deutlichen Krystalle des Minerals beobachtet wurden, so stimmen doch die meist abgerundeten, äusserlich etwas zerflossenen Knollen, wie sie mir vor einiger Zeit aus Stassfurt zukamen, von farblosestem und reinstem Salze, mit der Angabe Rammelsberg's am besten überein. Der Bruch oder die Spaltung sind nicht regulär, gewöhnlich muschelig und glasglänzend.

In der oberen Abtheilung der Carnallitregion findet sich der Carnallit, wenn auch nicht häufig und nur an einzelnen Stellen, sehr vermengt mit Thon, mit schlammartigen Theilen; bei dem Lösen derartigen Materials in Wasser entsteht noch jetzt ein völlig fauliger Geruch.

Leopoldit.

Mit diesem Namen bezeichnet man das so interes-

sante Vorkommen des reinen Chlorkaliums in dem Anhaltinischen Salzwerke Leopoldshall. Dasselbe findet sich im Kieserit eingebettet zwischen dem Carnallit und dem eigentlichen Steinsalzlager in grösseren oder kleineren Stücken, bis zu mehreren Pfunden schwer (nach Bischof bis zu 5 Pfd.). Der Leopoldit ist farblos, weiss bis röthlich gefärbt, schmeckt etwas mehr scharf und bitter, mit reinem Steinsalz verglichen, und zeigt sonst, wenn auch nicht in so grossen Flächen, dieselbe reguläre Spaltbarkeit, wie das Steinsalz. Bei dem Auf- und Abschlagen bemerkte ich sehr oft und an den meisten Stücken abermals einen fauligen Geruch.

Das spec. Gewicht fand ich zu 1,977, 1,9857, 1,9846, Mittel 1,9824. Bischof fand 2,025. Die früheren Bestimmungen von künstlichem Chlorkalium ergaben 1,836 Kirwan, 1,9153 Karsten, 1,945 Kopp; jedenfalls liegt demnach bei diesem natürlichen Vorkommen eine etwas grössere Dichtigkeit vor.

Um die Reinheit des Minerals auch durch die chemische Analyse zu bestätigen, wurde diese ausgeführt und erhalten:

0,4650 Grm. lösten sich leicht und vollständig in Wasser, die Lösung wurde auf 50 C.C. verdünnt und je 10 C.C. zur Untersuchung verwendet. An AgCl wurden erhalten 0,2270 Grm. = 0,05612 Cl = 47,3600 Proc., an $KCl + PtCl^2$ 0,3040 Grm. = 0,048750 K = 52,400 Procent.

		berechnet	gefunden
K	=	52,6	52,4
Cl	=	47,4	47,4
		100,0.	

Die Analyse erwies somit chemisch reines Chlorkalium, die Spectraluntersuchung ergab allerdings die niemals fehlende Reaction auf Natron immer noch.

Bischof glaubt, dass dieses Chlorkalium erst aus Carnallit wieder entstanden sei, durch späteres Auswaschen; ich möchte mich dieser Ansicht nicht anschlies-

sen; zu der Zeit, wo der Carnallit fest geworden, mangelte sicher auch das Wasser in einer diese Zersetzung und Translocation bewirkenden Menge. Das früher besprochene Beispiel der Salzbildung aus Mutterlaugen von Meerwasser von Usiglio erweist sogar das Chlorkalium als eine der Bildung des Carnallits vorhergehende oder folgende Abscheidung, gleichfalls nur in kleineren Mengen, und die Praxis der Gewinnung von Chlorkalium aus Mutterlaugen kennt sehr wohl diese Erscheinung, ähnelnd dieser früheren Gestaltung.

Tachhydrit.

Dieses Mineral correspondirt genau mit dem Carnallit, nur enthält dasselbe an Stelle des Kaliums Calcium. Die chemische Bestimmung desselben rührt her von Rammelsberg, welcher fand:

		berechnet
Calcium	7,46	7,49
Magnium	9,51	9,29
Chlor	40,34	41,46
Wasser (als Verlust)	42,69	41,76
	100,00	100,00.

Rammelsberg*) stellte dafür die Formel auf: $CaCl + 2 MgCl + 12 HO$; er erhielt das Mineral vom Berghauptmann v. Dechen im dichten Anhydrit und mit Krystallen desselben verwachsen (diese Angaben rühren gar nicht von mir her, wie Bischof irrig angiebt und sind jedenfalls ganz richtig), das jetzige nicht häufige Vorkommen zeigt sich nach Bischof in wenigen Zoll starken Schichten, mit dem Carnallit oder Kieserit verwachsen, in den oberen Partien.

Bischof fand ein spec. Gewicht von 1,671 und wies zugleich die interessante Erscheinung nach, dass bei dem Lösen dieses Minerals in Wasser sich ansehnlich Wärme entwickele; jedenfalls ein Beweis, dass sich hierbei das

*) Poggend. Annalen, Bd. 98. S. 261.

Salz in die einzelnen Bestandtheile zerlegt, wobei 2 MgCl schon allein die vorhandenen 12 HO zu binden im Stande sind, CaCl gleichfalls 6 HO mit der bekannten Entwickelung von Wärme.

Stassfurtit.

Die jährliche Ausbeute an diesem Mineral beträgt nach Bischof kaum 200 Centner und findet sich dasselbe in der ganzen obersten Abtheilung der sogen. Kalisalze. Die chemische Zusammensetzung ist diejenige des Boracits, indem Steinbeck nachgewiesen hat, dass der früher von Rose, Rammelsberg, Ludwig und Heintz angenommene Gehalt an Wasser noch von anhängendem Chlormagnium herrühre.

Der Stassfurtit findet sich in kugeligen Knollen bis Kopfgrösse oder auch in kleineren Formen, endlich auch als Beimengung bei Carnallit, Kieserit u. s. w. oft in sehr unbedeutender Menge. Nicht selten sind die Knollen innen mit Carnallit ausgefüllt oder nach Bischof auch mit Tachhydrit; insofern eine interessante Erscheinung, als der nur sehr langsam in Säure lösliche, in Wasser fast ganz unlösliche und weisse oder fast weisse Boracit als Einschluss den meist sehr intensiv gefärbten und zerfliesslichen Carnallit enthält.

Unter dem Mikroskope erscheint der Stassfurtit als ein Gemenge der feinsten, prismatischen, seidenglänzenden Krystalle, sonach wäre derselbe jedenfalls ein dimorphes Vorkommen des Boracits. Bischof fand ein spec. Gewicht von 2,667; meine Wägungen des Minerals im dichten, unveränderten Zustande, ganz frisch, ergaben 2,383 — 2,396 — 2,458 und H. Ludwig erhielt schon früher 2,5074 bei 5° C. Schon bei dem Bohrversuche wurde ein Mineral von Karsten als Boracit erwiesen mit dem specif. Gewicht von 2,9134; Chandler fand 2,9441; Rose schlug wegen der andern Structur und Löslichkeit den Namen Stassfurtit vor.

Die weissen oder grauweissen, bei mehr Eisengehalt

grünlichen oder bräunlichen Knollen des Stassfurtits sind sämmtlich reichlich von Chlormagnium durchdrungen und ziehen dadurch leicht Feuchtigkeit an, dabei in einzelne Stücke zerfallend, endlich sogar in Breiform übergehend. Durch längeres Auswaschen mit Wasser kann man diesen Gehalt von anhängendem Chlormagnium völlig entfernen und dann enthält das Mineral, selbst nach dem Trocknen über Chlorcalcium, nur noch ganz geringe Mengen Wasser, welche keinem einfachen äquivalenten Verhältnisse entsprechen.

H. Ludwig entdeckte in dem Stassfurtit den Chlorgehalt und dem folgend auch in den Boraciten überhaupt, was bis dahin übersehen war. Heintz bestätigte dies und Rose auch sehr bald den übersehenen Gehalt der andern Boracite an Chlor. Nach der Angabe der genannten Chemiker ist demnach die Formel des Boracits, wie nun auch des Stassfurtits

$$2\,(3\,MgO,\ 4\,BO^3) + MgCl.$$

Bischof gab in seinem mehrfach citirten Werkchen zuerst an, dass durch fortgesetztes Auswaschen dem Stassfurtit alles anhängende Chlormagnium entzogen werden könne und dass dann, nach dem Trocknen bei 100° C., derselbe kein Wasser mehr chemisch gebunden enthalte. Steinbeck*) hat durch umfassende Versuche dies bestätigt; er fand bei so gereinigtem Material nach dem Trocknen bei 120° C. nur noch 0,6 Proc. Wasser, welches durch Erwärmen bis auf 250° C. ausgetrieben werden konnte. Ich habe diese Untersuchung gleichfalls mehrmals anstellen lassen und fand, nachdem durch Waschen mit Wasser das Chlormagnium völlig entfernt war und das Material sodann nur über Chlorcalcium bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet, einmal 0,71 Proc. Wasser, ferner 0,91 Proc. Das Mineral ist demnach wirklich wasserfrei, analog dem Boracit.

Die Untersuchungen, welche ich auf den Chlorgehalt

---

*) Poggend. Annalen, 1865, Bd. CXXV. S. 68.

des sorgfältigst gereinigten Materials anstellen liess, führten aber mehrfach zu andern Resultaten.

Die Formel 2 ($3MgO, 4BO^3$) + MgCl verlangt 7,895 Procent Chlor oder 10,647 Proc. Chlormagnium, Bischof fand an letzterem in wasserfreiem Material 10,61 Proc., Heintz und Siewert fanden bei 1,97 Proc. Wassergehalt 10,42 Proc., Ludwig bei 5,93 Proc. Wasser 11,73 Procent Chlormagnium. Meine Untersuchungen ergaben:

	I.	II.	III.		berechnet
Weisser Stassfurtit	8,82	8,97	8,92	Proc. Chlor	7,895
Gelber „	8,40	8,45		„ „	
Grüner „	7,12	7,70		„ „	

Der Wassergehalt schwankte bei diesen Mineralen zwischen 0,2 — 0,9 Proc. und die Färbungen waren durch nur sehr unbedeutende Mengen von Eisenoxyd oder Oxydul bewirkt; der gelbe Stassfurtit ergab 2,8, der grüne 2,3 Proc. Eisenoxyd.

Bischof fand gelben Stassfurtit, welcher an Stelle der borsauren Talkerde borsaures Eisenoxydul — 50,05 Procent enthielt, welche Zusammensetzung übrigens ein völlig neues Mineral ergeben würde.

Endlich glaubt Bischof bei diesem in Wasser fast ganz unlöslichen Vorkommen berechtigt zu sein, eine vulkanische Exhalation von Borsäuredämpfen, wie in Toskana, annehmen zu müssen. Die neuesten Untersuchungen haben jedoch Borsäure in den zahlreichsten Quellen gelöst nachgewiesen, J. A. Veatch*) fand es auch im Seewasser an der Küste von Californien etc. Die Ausscheidung des Stassfurtits in der Mutterlauge darf bei der bekannten leichten Löslichkeit borsaurer Verbindungen besonders in Salzlösungen nicht auffallen, die Vereinigung der stärksten obwaltenden chemischen Verbindung erfolgt schliesslich doch, wie bei der Bildung des kohlensauren Kalks, des Raseneisensteins, des Schwefelkieses u. s. w.

---

*) Journ. of the Franklin Institute, Febr. 1860. — Phil. Magaz. XIX. 323.

Entzündliche Gase.

Sowohl das Steinsalz, wie in weit höherem Grade die zerfliesslichen Salze enthalten Gase eingeschlossen, welche bei dem Lösen der Salze in Wasser unter Knistern entweichen und passend aufgefangen werden können. Mehrere Male erhielt ich übrigens bei dem Lösen grösserer Mengen von Carnallit, auch von unreinerem Steinsalz nicht entzündliche Gase, welche einer weiteren Untersuchung nicht unterworfen worden sind. Schon in meiner früheren Arbeit sind diese Resultate mit aufgeführt.

Nach Bischof treten jetzt noch in den oberen Kalisalzen entzündliche Gase auf und bei meiner ersten Besichtigung entwickelten sich dieselben an dem Ende des einzigen in diese Salze getriebenen Querortes, wo sie unter Verpuffung entzündbar waren und so, wiederholt detonirend, fortbrannten, was auf eine bedeutende Beimengung von Sauerstoff oder Luft schliessen liess. Meine Untersuchungen ergaben dies auch, da gefunden wurden:

	I.		
Sumpfgas (CH^2)....	8,26	8,46	Vol.
Wasserstoff........	2,48	3,07	„
Stickstoff..........	68,33 *)	70,77	„
Sauerstoff.........	20,93	17,70	„
	100,00	100,00	Vol.

Ich erklärte deshalb auch sofort diese Gase als ein Gemisch von örtlich beigemengter Luft und diesen entzündbaren Gasen. Bischof fand neuerdings:

Kohlenwasserstoff (CH^2?)	85	Vol.
Kohlensäure.............	3	„
Luft.....................	12	„

demnach weit mehr an entzündlichem Gas.

*) Ein Druckfehler bringt in meiner ersten Abhandlung die Zahl 8 bei 68,33 zu 20,93 und umgekehrt 0 zu 68,33.

Kainit.

Mit diesem Namen belegte Zinken ein Mineral, welches im Hangenden der Kalisalze über dem Carnallit von dem Berggeschworenen Schöne in Leopoldshall aufgefunden wurde. Die verschiedenen grossen Stücke, welche mir gütigst zu Gebote gestellt wurden, ergaben schon äusserlich grosse Variationen.

Der Kainit findet sich theils farblos — gelblich, fast durchscheinend oder röthlich gefärbt, oder endlich grau melirt und hier und da deutlich Krystallisationen zeigend. Besonders diese unreineren Varietäten geben beim Lösen eine dunkele, unklare Flüssigkeit, oft von bituminösem Geruch, dagegen lösen sich die reineren Stücke völlig klar und leicht in kaltem und heissem Wasser.

Nach Zinken ist die Härte 2,5, spec. Gew. = 2,131, meine Bestimmungen des specif. Gewichtes der reineren Varietäten ergaben 2,134—2,147, demnach mit Zinken übereinstimmend; graue und unregelmässig krystallinische Stücke gaben 2,184 — 2,188, röthlich gefärbte Stücke 2,133 — 2,150, gleichmässig graue 2,145 — 2,154.

Sowohl Schöne, wie Zinken und Bischof gaben sehr bald an, dass die wesentlichen Bestandtheile dieses Minerals Schwefelsäure, Kali, Talkerde, Chlor und Wasser seien; die zahlreichen chemischen Analysen, welche hier ausgeführt wurden, zeigen jedoch grosse Verschiedenheiten. Es wurden gefunden:

Kainit	grau		ungefärbt		grau krystallinisch				wie 3 und 4	roth	ungefärbtes Salz		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Chlor	18,788	—	18,18	19,33	24,05	20,42	20,00	—	17,020	19,06	31,485	36,724	33,443
Schwefelsäure	30,292	—	30,92	31,31	30,40	30,20	28,20	30,49	31,120	27,75	26,125	21,141	23,623
Talkerde	14,911	—	12,56	14,92	12,30	12,30	12,70	—	15,700	14,56	16,633	11,216	9,653
Kalk	0,412	—	1,80	0,74	0,90	0,90	0,90	—	Spur	0,83	—	7,294	—
Kalium	14,083	12,671	—	—	—	—	—	—	—	—	17,157	10,848	10,790
Natrium	3,000	2,763	—	—	—	—	—	—	—	—	7,515	9,830	13,041
Chlorkalium	(26,841)	—	20,16	27,52	} 33,65	—	—	—	} 29,420	} 33,43	—	—	—
Chlornatrium	(7,590)	—	10,27	3,29		—	—	—			—	—	—
Wasser, bei 100° entw.	—	—	—	—	—	—	—	—	0,420	1,08	—	1,484	1,429
„ „ höherer Temp. entw.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,510	6,824	8,915
Unlöslich	0,220	—	—	—	—	—	—	—	Spur	0,05	—	—	0,644
											102,425	105,361	101,538

Der Kainit löst sich bei längerer Einwirkung oder durch Wärme sehr leicht in Wasser und es hinterbleiben gewöhnlich nur Spuren unlöslicher Substanz. Die letztere bestand bei meinen Untersuchungen, mikroskopisch und chemisch ausgeführt, aus Gypskrystallen, Anhydrit und Quarz. In Säuren löst sich leicht der Gyps, langsam der Anhydrit und hinterbleiben die Quarzkryställchen, oft Combinationen der Krystalle gewährend. Ausserdem finden sich abermals organische, d. h. verbrennliche Substanzen vor. Nur ein Mal — Analyse 12 — wurden auffällige Mengen von Kalk in Lösung nachgewiesen.

Die Analysen sind theils von meinem Assistenten, theils von mir selbst ausgeführt worden und zwar 5, 6, 7 und 8 von Dr. Hosäus, 3, 4 und 9 und 10 von Theile, 11 und 12 von H. Reichardt, 1 und 2, so wie 13 von mir. Bei genauer Beachtung wird man finden, dass verschiedene Controlanalysen dabei sind, fast stets aber abweichende Resultate der einen oder andern Art ergaben. Namentlich möchte ich nicht eine bestimmte chemische Formel darauf gründen, wie es Zinken gethan hat, dessen Analyse, welche mir leider nicht zu Gebote steht, sehr gut mit meinen Resultaten übereinstimmt.

Bei 1 wurde eine Wasserbestimmung ausgeführt und als Ergebniss erhalten: bei 100⁰ C. entwichen 0,750 Proc., bei 120⁰ weitere 0,381, die eigentliche Entwickelung von mehr Wasser begann bei 150⁰ und betrug noch 3,231 Procent, bei 180⁰ fernere 1,615, bei 200⁰ begann das reichliche gleichzeitige Entweichen von Chlorwasserstoffsäure, der Verlust betrug bei 220⁰ noch 12,117 Proc., worauf dann die Säureentwickelung abnahm und durch Glühen nur noch 4,200 Proc. Verlust erhalten wurde. Zusammen ergiebt dies einen Verlust von 22,294 Proc.

Andere Wasserbestimmungen, wie bei 11, 12 und 13, ergaben viel weniger davon. Bei Analyse 13 wurde, wegen der bald eintretenden Zersetzung, die Bestimmung

des Wassers mit ganz trocknem Bleioxyd gemengt ausgeführt. Längere Zeit bei 100° C. erhitzt, entwichen 1,429 Proc., durch stärkere, allmälig bis zum schwachen Glühen gesteigerte Hitze wurden ferner noch 8,915 Proc. Wasser ausgetrieben.

Der Ueberschuss, welcher sich bei dem Zusammenzählen einer solchen vollständigen Analyse ergiebt, beruht demnach sowohl auf der bei der Wasserbestimmung mit entweichenden Säure, wie auf dem Chlor, welches bei der weiteren Salzberechnung durch Sauerstoff vertreten wird, deshalb ist er am stärksten bei der grössten Menge von Chlor — Analyse 12 —; Analyse 13 — Wasserbestimmung mit Bleioxyd — stimmt dagegen am besten.

Bei der Berechnung auf Salze ergiebt sich stets ein kleiner, verschiedener Ueberschuss an Säure, welchen ich bis jetzt zu erklären noch nicht im Stande bin, da trotz sorgfältigster Proben nie eine saure Reaction beobachtet werden konnte.

Salzberechnungen wurden übrigens zahlreich ausgeführt mit sehr verschiedenen Resultaten:

Analyse:	9.	10.	11.
Schwefelsaure Talkerde	46,68	41,62	39,403
Chlorkalium	13,95	33,43	32,710
Chlornatrium.	15,13		19,013
Chlormagnium.........	0,34	1,63	5,948
Chlorcalcium.	—	1,64	—
Wasser...............	0,42	1,08	3,510
	76,52	79,40	100,584.

Bei Analyse 11 ist die ganze Wassermenge bestimmt worden, bei 9 und 10 bezieht sich die Angabe nur auf bei 100° entweichendes und enthält somit dieses Mineral noch ausserdem 20,5—23,5 stärker gebundenes Wasser.

Analyse 1 und 13, beide von mir selbst ausgeführt, ergeben dagegen:

	1.	13.
Schwefelsauren Kalk.....	0,428	4,819
Schwefelsaure Talkerde...	43,795	22,319
Chlorkalium.............	27,197	20,565
Chlornatrium............	7,230	32,995
Unlöslich in Wasser.....	0,220	0,644
Wasser als Verlust......	21,130	
	100,000.	

Abgesehen von der stets auftretenden Differenz, betreffs des Ueberschusses der Säure, ist bei Analyse 13 das Fehlende, wie oben angegeben, als Wasser genau ermittelt worden.

Analyse 1 würde am besten mit der Formel 2(NaCl + KCl) + 3 (MgO, SO^3) + 9 HO stimmen. Bei Analyse 11 gelangt man zu 2 (K Cl + Na Cl) + 2 (Mg O, SO^3 (Mg Cl) + HO oder zu 2 MgCl + 7 KCl + 5 NaCl + 10 (MgO, SO^3) + 6 HO, auch die mir nicht zur Hand liegende Formel von Zinken zeigt eine derartige Combination.

Betrachten wir aber die so verschiedenen Resultate hinsichtlich der Schwefelsäure, des Chlors, des Wassergehaltes u. s. w., so kann man wohl nicht anders, als hier ein Gemenge von verschiedenen Salzen zu finden, welche eben in wechselnder Menge das Mineral zusammensetzen, ohne einer einfachen, chemischen Formel zugänglich zu sein.

Schon Bischof bemerkte in einer Mittheilung an die deutsche geologische Gesellschaft in Berlin das Zerfallen der Lösung durch Alkohol in wasserhaltige, schwefelsaure Kalimagnesia und Chlormagnium, jedoch ist Alkohol gar nicht nothwendig. So wie man Kainit in Wasser löst und neu krystallisirt, so erhält man zuerst sehr schöne Krystalle von KO, SO^3 + Mg O, SO^3 + 6 HO, dann folgen, verschieden nach der Mischung, Mg O, SO^3 + 7 HO oder Na Cl oder endlich auch Mg Cl + 6 HO.

Analyse 1 derartig umgerechnet, dass sämmtliches Kali als KO, SO^3 + Mg O, SO^3 + 6 HO angenommen wird, ergiebt 31,368 Proc. KO, SO^3 und 53,103 Proc. des

Doppelsalzes $KO, SO^3 + MgO, SO^3$, welche bei 6 Atom Wasser 19,445 Proc. gebrauchen; der oben angegebene Verlust beträgt 21,130 Proc. Andere Mischungen ergeben viel zu wenig Wasser, um eine derartige Uebertragung zu ermöglichen.

Mehrere Stücke Kainit zeigen eine durchgehende Krystallisation oder Schnüre von einer solchen, deren Form sehr gut mit dem erwähnten Doppelsalze übereinstimmt.

Schönit.

Auf dem Kainit aufsitzend wurde bei zwei eingesendeten Stücken eine etwa 1—2 Linien starke Krystallkruste beobachtet und von H. Reichardt genauer untersucht. Alkohol griff kalt das Salz nicht an, löste aber Chlormagnium auf, weshalb dadurch diese Beimischung möglichst entfernt wurde.

Zwei Analysen mit verschiedenem Salze, leicht in Wasser löslich, ergaben:

	I.	II.	berechnet
Kali	22,815	23,285	23,46
Talkerde	11,564	10,405	9,94
Chlor	0,812	0,277	—
Schwefelsäure	38,519	39,738	39,76
Wasser	26,290	26,868	26,84
	100,000	100,573	100,00.

Die berechnete Zusammensetzung entspricht der Formel $KO, SO^3 + MgO, SO^3 + 6 HO$, die Uebereinstimmung ist eine solche, dass man mit vollem Rechte ein neues Mineral benennen kann, welches zu Ehren des Finders vom Kainit, Berggeschworenen Schöne in Leopoldshall, als Schönit bezeichnet wurde.

In Analyse I. ist das Wasser als Verlust ermittelt, die geringe Erhöhung der Talkerde und das Minus der Schwefelsäure correspondiren sehr gut mit der grösseren Menge Chlor (0,812 Proc.). Bei Analyse II. wurde auch das Wasser bestimmt. Bei 100^0 C. entwichen 11,0 Proc.,

etwas mehr als 2 Atom, welche 8,94 verlangen; bei 133° war sämmtliches Wasser = 26,868 Proc. entfernt. Nach Graham verliert $KO, SO^3 + MgO, SO^3 + 6 HO$ alles Krystallwasser bei 132°.

Natron war gar nicht vorhanden, nur die gewöhnlichen, im Spectralapparate sichtbaren Spuren.

Der Schönit, hier isolirt nachgewiesen, dürfte also die eigentliche Grundlage vom Kainit bilden, einzelne Stücke des Kainites, welche der feuchten Witterung ausgesetzt waren, gaben zerfliessliches Chlormagnium und es hinterblieben krystallinische Rückstände, ganz ähnlich dem besprochenen Schönit. Ein Mal wurde auch ein im Kainit eingesprengtes Salzstückchen untersucht, und als Chlornatrium erwiesen.

Kieserit.

Mit Kieserit bezeichnet man das Vorkommen der schwefelsauren Talkerde, wie es sich reichlich in Stassfurt vorfindet, sowohl gemengt mit dem Carnallit, wie unter demselben zwischen dem Steinsalze.

Die erste Bestimmung der jetzt allein gebräuchlichen Formel $MgO, SO^3 + HO$ geschah durch Rammmelsberg*) schon bei Gelegenheit der Untersuchung des Tachhydrites. Die Untersuchungen, welche ich nach dem ersten Besuche dieses Salzwerkes mit diesem Mineral anstellte und welche zu der Benennung Anlass gaben, betrafen Material, welches unmittelbar vor dem Kalisalzlager entnommen war. Letzteres wurde damals noch nicht ausgebeutet und war der Kieserit theils mit dem unreineren Steinsalze gemengt, theils nesterweise eingesprengt. Die mehrfachen Analysen führten übereinstimmend zu der Formel $MgO, SO^3 + 3 HO = MgO, SO^3 + MgO, SO^3 + 6 HO$, auch die Kainite geben oft einen derartigen Wassergehalt, was bei der oben besprochenen

*) Poggend. Annal. Bd. 98, S. 261; meine Abhandl. in den Acten der Leopold. Akad. S. 634.

Formel $KO, SO^3 + MgO, SO^3 + 6 HO$ wohl leicht erklärlich ist.

Spätere Versuche von Siebert und Leopold ergaben $MgO, SO^3 + HO$ und meine zahlreichen, folgenden Analysen haben dies vollständig bestätigt, nur mit dem einen Zusatze, welchen gleichfalls Rammelsberg zuerst ausgesprochen, es findet sich stets etwas mehr, als 1 At. Wasser. Die Formel $MgO, SO^3 + HO$ verlangt 12,965 Procent Wasser; Siebert und Leopold fanden 13,47 bis 14,13; meine Untersuchungen ergaben mit möglichst frischem Material 14,0 — 14,3 — 13,56 Proc. Der stets etwas höhere Wassergehalt dürfte sich bis jetzt durch die starke Anziehungsfähigkeit des Kieserites für Wasser erklären lassen.

Der Kieserit bildet weisse, grauweisse, dichte, opake Massen, nach Bischof von dem spec. Gew. 2,517, unter dem Mikroskope zeigt er krystallinische Formen, wahrscheinlich rhombische, genau sind dieselben nicht bestimmbar. Wasser löst das Mineral sehr langsam, aber völlig auf, unter Uebergang zu Bittersalz. Versuche mit ganz frischem Material, durch Wasser oder Alkohol fremde Theile möglichst rasch zu entfernen, führten zu keinem brauchbaren Resultate; besonders Wasser greift schon momentan an. Der Kieserit zieht sehr begierig Wasser an, es zerstört sich dabei der frühere feste Zusammenhalt und entsteht endlich, wie bei der Lösung, Bittersalz.

Siebert und Leopold fanden als Rückstand der wässerigen Lösung öfters Stassfurtit, meine Untersuchungen ergaben meistens mikroskopische Anhydritkrystalle, welche dann gelöst und ermittelt wurden (siehe unten).

Mit wenig Wasser erhärtet der Kieserit analog dem entwässerten Gyps*), ich fand das gleiche Verhalten

---

*) Bischof lässt sich hierüber folgend aus: „Reichardt gab diesem Mineral die Formel $MgO, SO^3 + 3 HO$. Die Herren Siewert und Leopold fanden jedoch nur ein Aequivalent Wasser und bestimmten die Formel zu $Mg.O.S.O^3 + H.O$.

auch bei schwach geglühtem Bittersalz. Nimmt man zu Kieserit — $MgO, SO^3 + HO$ — noch 1 Atom Wasser, so erhärtet die Masse sehr leicht und vollständig, bei 2 Atomen bilden sich schon zahlreiche Krystallisationen von Bittersalz; es scheint demnach, analog dem schwefelsauren Kalke, eine durch Erhärten, rasche Bindung von Wasser, entstehende Verbindung von $MgO, SO^3 + 2HO$ zu existiren.

Eine genaue Untersuchung eines Stückes Kieserit im Gemenge ergab mir folgende Bestandtheile:

Schwefelsäure	54,163
Talkerde	28,113
Chlor	2,176
Unlöslich in Wasser	0,390
Wasser	14,300
	99,142.

Der Kieserit findet sich in verschiedenem Gemisch mit Steinsalz oder Carnallit, welche theils eingesprengt vorkommen, theils durchsetzend und umgekehrt.

Anhydrit. Ganz häufig findet man in den in Wasser unlöslichen Theilen des Kieserits Anhydrit in mikroskopisch sehr deutlichen, erkennbaren Krystallen, seltener

Letztere Bestimmung ist die allein richtige, das Mineral besteht aus: 87,1 schwefelsaurer Talkerde und 12,9 Wasser.“ Abgesehen von der angedeuteten, nicht üblichen Ausdrucksweise sind hierbei unrichtig, wie ich schon in meiner Abhandlung, Arch. der Pharm. Bd. CLIV., S. 193 u. f. angegeben habe: 1) Siewert und Leopold bestätigten die ursprünglich von Rammelsberg gegebene Beobachtung und fanden ganz analog etwas mehr wie 1 Atom Wasser. 2) Bischof weicht durch die Angabe der berechneten procentischen Zusammensetzung von den Thatsachen ab, welchen eben so wohl in meinen wie den Abhandlungen von Siewert und Leopold jederzeit Rechnung getragen wird und was 3) die eigenthümliche Schreibweise anbelangt, so werden sich die genannten Herren wohl hüten, dieselbe so zu veröffentlichen.

Auf derselben Seite unten erhärtet der Kieserit mit Wasser ganz analog dem Kalkerdehydrat, zur festen, cementartigen Masse.

kommen grössere — bis zu mehreren Linien —, schön und ganz regelmässig ausgebildete Krystalle vor, wie sie früher kaum irgend nachgewiesen worden sind. (Vergl. d. Zeitschr. S. 600, Jahrg. 1865 und Bischof S. 34.)

Steinsalz.

Die ersten Schichten Steinsalz, welche unter dem Kieserit vorkommen, sind noch sehr unrein, durchsetzt oder vermengt mit Kieserit, mit Chlormagnium und namentlich auch trübenden, färbenden, wahrscheinlich noch bituminösen Substanzen. Das ganze Steinsalzlager, so weit es bis jetzt erschlossen ist, wird in einem Winkel von circa 25^0 von Schnüren anderer Mineralien durchsetzt; dieselben befinden sich in verschiedener Entfernung; nach Bischof beträgt die Stärke der zwischenliegenden Steinsalzbänke 1—6 Zoll. Diese Schnüre bestehen nach den bis jetzt erhaltenen Resultaten aus Anhydrit oder Polyhalit.

Polyhalit. Bei dem ersten Abbau des Steinsalzes wurden diese das Salz durchsetzenden Schnüre für Gyps gehalten und als solche auch in meiner grösseren Arbeit angeführt, da mir bei der festgesetzten Zeit der Veröffentlichung der Acten es unmöglich war, genauere Untersuchungen anzustellen; jedoch machte ich wenigstens auf die nicht mit Gyps stimmenden Resultate der vorläufigen Ermittelung des Wassergehaltes aufmerksam. Genau angegeben ist in der citirten Arbeit, dass das auch zu den späteren Versuchen dienende Material unmittelbar an der Abbausoole neben den Schächten von mir entnommen war und zwar zufällig sehr rein, da, wie gleichfalls angegeben, hier einmal Wasser einige Zeit das Salz gelöst und diese Schnüre blossgelegt hatte. Meine späteren Versuche erwiesen diese letzteren als Polyhalit und wurden im Arch. d. Pharm. Bd. CLIX., S. 104 u. f. veröffentlicht. Die Schnüre sind gewöhnlich kaum 1 Linie stark, jedoch zuweilen auch stärker; sowohl sie selbst, wie meistens auch das nächst anliegende Salz sind dunkel ge-

färbt und sehr leicht kann man durch Erhitzen den Geruch nach bituminösen Substanzen erhalten, welche hier reichlicher auftreten. Endlich enthält dieser Polyhalit auch etwas freien Schwefel, ausziehbar durch Schwefelkohlenstoff oder Aether und beim Erhitzen leicht durch den Geruch der schwefligen Säure kennbar, ebenso auch durch Sublimation zu erhalten. Dass ich Schwefel auch in den in Wasser unlöslichen Theilen des Carnallits, abermals bei dem Vorkommen organischer Substanzen, gefunden habe, ist schon oben seiner Zeit bemerkt.

Die chemische Untersuchung des Polyhalits ergab:

	berechnet:	gefunden:
Kali	15,61	14,177
Kalk	18,63	17,923
Talkerde	6,74	6,927
Schwefelsäure	53,06	51,330
Wasser	5,96	7,474
Chlormagnium	—	0,575
	100,00	98,406.

Die Differenzen erklären sich sowohl durch den Gehalt an Chlormagnium, wie die grössere Menge von Wasser; auf Salze berechnet ergiebt dies:

	I.	II.
Schwefelsaures Kali	26,224	27,90
Schwefelsaure Talkerde	20,557	19,76
Schwefelsauren Kalk	43,444	42,64
Chlormagnium	0,575	—
Chlornatrium	—	3,49
Wasser	7,474	5,75
	98,274	99,54.

II. ist von Bischof in seinem Werkchen mitgetheilt, beide entsprechen der Formel $KO, SO^3 + MgO, SO^3 + 2(CaO, SO^3) + 2HO$.

Bischof giebt ein spec. Gew. von 2,720 an, was mit den bekannten Zahlen (2,7—2,8 Naumann) übereinstimmt. Diese Schnüre von Polyhalit sind öfters umge-

bogen, kehren aber immer sehr bald wieder zur ursprünglichen Richtung zurück; sie zeigen häufig auf der einen Seite linsenähnliche Krystallisationen, wie sie bei dem Gyps vorkommen, im Innern sind sie grauweiss oder blaugrau gefärbt, bei sehr dichten Stücken bis durchscheinend.

Anhydrit. Die Polyhalitschnüre finden sich nach Bischof nur in der oberen Region des Salzlagers, sich anschliessend an den Kieserit und die zerfliesslichen Salze. In den tiefer gelegenen Schichten findet sich sonst in ganz gleicher Weise an Stelle des Polyhalites Anhydrit, wie ich mich durch mehrfache Versuche überzeugt habe. Das Vorkommen von Anhydrit wurde übrigens fast bei allen Mineralien Stassfurts mit erwähnt, namentlich im Carnallit, Kainit, Kieserit. Bei meinen ersten Untersuchungen war mir nur diese obere Polyhalitregion zugänglich, weshalb ich natürlich diese Schnüre nur so bezeichnen konnte.

Schwefel. Derselbe wurde früher von mir in dem Polyhalit nachgewiesen, später auch im Carnallit, Bischof fand endlich auch gediegenen Schwefel auf Anhydritschnüren aufsitzend, wodurch sowohl seine Zweifel hinsichtlich meiner früheren Beweise gehoben, wie die directoriale Genehmigung für dieses Vorkommen erlangt wurden.

Steinsalz. Zwischen diesen Schnüren von Polyhalit oder Anhydrit liegt nun in dichten Massen ohne Zwischenräume das Steinsalz, oft in grösster Reinheit, gewöhnlich noch wenig getrübt. Mikroskopische, wie chemische Prüfungen ergaben mir als trübende Theile sowohl Anhydrit-Kryställchen wie Gypsnadeln. Nicht selten, besonders in der oberen Polyhalitregion findet sich vollständig reines, durchsichtiges Steinsalz und hier fand ich auch einzeln eingesprengt einige blau gefärbte Steinsalzstückchen, ganz wie die bekannten, anderweitigen Vorkommnisse es zeigen. Später wurden grössere Mengen, wenn auch ver-

hältnissmässig immer nur wenig, in Leopoldshall gleichfalls in den oberen Schichten gefunden.

Wie schon am Anfange der Arbeit erwähnt, wurden in dem über dem Steinsalzlager vorkommenden Anhydrit Würfel von Salz nebst Gypskrystallen in Drusenräumen gefunden, Bischof fand octaëdrische Steinsalzkrystalle in den Magnesia- und Kalisalzen eingebettet und ich selbst fand kurze Zeit nach Eröffnung der Schächte in den zuerst zugänglichen Salzräumen, demnach in der Polyhalitregion, gleichfalls einen Würfel von Steinsalz, im Salze sitzend, dessen freistehende Ecken die Combinationen des 48flächners zeigten. Sonst ist das Salz in der massenhaften Lagerung dicht und ohne einzelne Krystalle. Auch die Reinheit an eingeschlossenen Gasen oder an Feuchtigkeit ist bei dem Stassfurter Salze bemerkenswerth, nicht selten habe ich kleinere Stücke von dichtem Steinsalze ohne Knistern geschmolzen.

Das specifische Gewicht von reinstem Steinsalz bestimmte Bischof zu 2,20, ich fand 2,201; derbes Steinsalz ergab Bischof 2,16, ich fand 2,1735, demnach völlig übereinstimmend.

In den Mittheilungen der deutschen geologischen Gesellschaft zu Berlin giebt Bischof ferner an, dass er auf den Anhydritschnüren ein Strontian haltendes Mineral, so wie in der Polyhalitregion Hydroboracit und in dem aus den Mergeln tröpfelnden Wasser Lithion gefunden habe; genauere Angaben sind mir bis jetzt nicht zur Hand.

Welch gewaltiger Schatz hier in Stassfurt der Industrie, insbesondere der deutschen, erschlossen, dürfte bei der übersichtlichen Vergleichung der Vorkommnisse leicht hervortreten. Das Königreich Preussen war trotz der reichen Salzquellen nicht im Stande, den eigenen Bedarf, besonders inclusive des Königreichs Sachsen, zu beschaffen; circa 25 Proc. mussten noch auswärts bezogen werden. Heute, nach Erschliessung der Steinsalzbergwerke zu

Stassfurt und Erfurt, liegt es anders; dasselbe Land kann jetzt anderen Staaten nach Wunsch Steinsalz abgeben.

Das gewöhnliche Salz, wie es direct dem Bergwerk entnommen wird und ganz oder zerrieben in den Handel kommt, enthält nach Bischof 94,5 Proc. Chlornatrium, das Uebrige ist Anhydrit — eine Reinheit, wie sie bis jetzt von keinem Steinsalzlager als durchschnittlicher Gehalt geboten werden kann. Das Speisesalz, Krystallsalz, enthält sogar 90 Proc. Chlornatrium; die gewöhnlichen Kochsalzsorten enthalten sämmtlich mehr Verunreinigungen, namentlich an anderen löslichen Salzen. Dennoch stehen der directen Verwendung des gemahlenen Steinsalzes als Kochsalz die Gewohnheiten des Publicums entgegen, welches jetzt das krystallisirte Salz kennt in allen seinen Eigenthümlichkeiten und bei der hohen Steuer, welche darauf liegt, auch diese gewöhnte Form zu verlangen berechtigt ist. Anders wird es sich nach der Aufhebung der Salzsteuer gestalten.

Das Steinsalz findet deshalb vorzugsweise Verwendung zu chemischen Fabrikaten, insbesondere zur Sodafabrication. Folgen wir hierbei den Angaben Bischof's, so wurden in den Jahren 1861—1863 in dem Preussischen Werke jährlich verkauft:

95,100	Ctr.	Steinsalz zum Speiseverbrauch,
195,300	„	zur Viehfütterung,
558,900	„	zu Fabrikzwecken,
849,300	Ctr.	

Die Preise waren zur selben Zeit pro Centner: Stücksalz, wie es aus dem Bergwerke kommt, $2^1/_2$ Sgr., zerrieben 3 Sgr.; Krystallsalz in Stücken 5 Sgr. 10 Pf., zerrieben $6^1/_2$ Sgr.; Viehsalz 8 Sgr.; Viehsalzlecksteine $11^1/_2$ Sgr.

Im Jahre 1864 wurden aber schon von den Preussischen und Anhaltinischen Werken gemeinsam 2,500,000 Centner Rohkalisalze an die Kalifabriken geliefert, ausser mannigfachen anderen Quantitäten für sonstige Zwecke z. B. der Landwirthschaft. Die Wichtigkeit der Kalisalze

für die Industrie und das grosse Bedürfniss erweisen sich aus diesen Zahlen am besten.

Vergleichen wir aber ferner die Vorkommnisse Stassfurts mit den bekannten Bestandtheilen des Meerwassers, so dürfte wohl noch nie ein so einfacher Beweis der Bildung des Salzlagers durch Eindunsten dieser Salzlösung geboten worden sein, noch dazu, wenn man vielleicht die für diesen Vergleich klassische Arbeit von Usiglio (siehe oben) zur Hand nimmt.

Usiglio verdunstete langsam und freiwillig Meerwasser und gelangte zuerst bis zu einer Dichtigkeit von 35,00° B. = 1,32 spec. Gew., die hierbei stattgefundenen Abscheidungen bei 1 Litre Flüssigkeit bestanden aus:

Grade nach Beaumé.	Volumen nach der Verdunstung und Krystallisation.	Abscheidungen bei den verschiedenen Dichten:						
		Eisenoxyd.	Kohlensaurer Kalk.	Schwefelsaurer Kalk.	Chlornatrium.	Schwefelsaure Talkerde.	Chlormagnium.	Bromnatrium.
3,5	1,000	—	—	—	—	—	—	—
7,1	0,533	0,0030	0,0642	—	—	—	—	—
11,5	0,316	—	Spur	—	—	—	—	—
14,0	0,245	—	„	—	—	—	—	—
16,75	0,190	—	0,0530	0,5600	—	—	—	—
20,60	0,1445	—	—	0,5620	—	—	—	—
22,00	0,131	—	—	0,1840	—	—	—	—
25,00	0,112	—	—	0,1600	—	—	—	—
26,25	0,095	—	—	0,0508	3,2614	0,0040	0,0078	—
27,00	0,064	—	—	0,1476	9,6500	0,0130	0,0356	—
28,50	0,039	—	—	0,0700	7,8960	0,0262	0,0434	0,0728
30,20	0,0302	—	—	0,0144	2,6240	0,0174	0,0150	0,0358
32,40	0,023	—	—	—	2,2720	0,0254	0,0240	0,0518
35,00	0,0162	—	—	—	1,4040	0,5382	0,0274	0,0620
		0,0030	0,1172	1,7488	27,1074	0,6242	0,1532	0,2224

In den übrig bleibenden 0,0162 Vol. Flüssigkeit waren

dann noch enthalten: 2,5885 Chlornatrium, 1,8545 schwefelsaure Talkerde, 3,1640 Chlormagnium, 0,330 Bromnatrium und 5,339 Chlorkalium. Usiglio hat mit solcher Genauigkeit gearbeitet, dass die zuerst ermittelte Zusammensetzung des Meerwassers mit diesen Resultaten möglichst genau stimmt.

Die weitere Verdunstung der Lauge von 35^0 B. und die Ausscheidung von Salzen waren sehr wesentlich von den Temperaturänderungen, z. B. von Tag und Nacht, abhängig; es krystallisirten Salze aus, die Lauge besass dann wieder ein spec. Gew. von $32-33^0$ B., verdunstete dann abermals zu 35^0 und gab wieder Salze u. s. w. Allmählig schieden sich nunmehr auch Kalisalze aus. Der Reihenfolge nach bildeten sich folgende Salze:

1) Schwefelsaure Talkerde. Dieselbe schied sich besonders bei Erniedrigung der Temperatur als Bittersalz aus, oft auch nach längerem Abdampfen in anderer Krystallform und mit weniger Krystallwasser. (Kieserit.)

2) Chlornatrium schied sich bei der Concentration am Tage aus.

3) Schwefelsaure Kali-Magnesia $= KO, SO^3 + MgO, SO^3 + 6\,HO$. Dieses Salz bildet sich wiederum gewöhnlich bei Temperaturerniedrigung, ein Uebermass von schwefelsaurer Talkerde begünstigt die Bildung. (Schönit, Kainit.)

4) Chlorkalium — Chlormagnium $= KCl + 2\,MgCl + 12\,HO$. Es ist leicht zerfliesslich und zersetzbar und giebt dann durch Krystallisation Chlorkalium. Es krystallisirt sehr gut und scheint Dodecaëder zu bilden, bei plötzlicher Krystallisation entstehen glänzende, sehr leicht kennbare Nadeln. (Carnallit.)

5) Endlich scheidet sich das sehr leicht zerfliessliche Chlormagnium aus. Von Zeit zu Zeit krystallisiren auch kleine Mengen von Chlorkalium. (Leopoldit.)

So weit Usiglio. Es bedarf wohl keiner Erläuterung, die Erzeugnisse der Verdunstung des Meerwassers

harmoniren genau mit den in Stassfurt nachgewiesenen Vorkommnissen. Betrachtet man die Resultate, so hat man in den sogenannten bunten Salzen oder Kalisalzen Stassfurts eben die Salze der concentrirtesten Mutterlauge vom Meerwasser und, ohne der Untersuchung vorzugreifen, das Brom müsste mehr in dem unreineren Steinsalze enthalten sein. Ich fand Brom in der Flüssigkeit, welche aus den zerfliesslichen Salzen in Stassfurt abgelaufen war; das Material, die weiteren Prüfungen anzustellen, ist mir momentan nicht zur Hand.

Wenn irgendwo, so ist hier in Stassfurt das Bild grossartigster Gestaltung, der Bildung des Steinsalzes dem menschlichen Blicke entrollt worden und die einzige Frage, welche leicht irre führen kann, dürfte sein, welche Umstände waren hierbei die mitwirkenden?

In der Behandlung solcher Fragen ist es ein grosser Fehler, von momentan ausführbaren Experimenten auf die ungemessenen Zeiträume zu schliessen, welche hier sicher in grösster Ausdehnung gebraucht wurden und eben so wichtig ist es umgekehrt, zu vermeiden, Speculationen anzustellen, welche mit den bekannten Thatsachen nicht im innigsten Zusammenhange bleiben. Meine Anschauungen habe ich mir erlaubt, in der Abhandlung über Stassfurt in den Acten der Leopoldinischen Akademie niederzulegen, sie gehen darauf hinaus, alle umgebenden Gebirgsarten in den möglichsten Zusammenhang zu bringen mit den nothwendigen Erscheinungen bei dem Eintrocknen eines Meeresbeckens.

Den kohlensauren Kalk haben schon früher ganze Thierclassen der Lösung entzogen, nur wenig davon enthält noch das der Verdunstung ausgesetzte Meerwasser. Sehr bald beginnt die Ausscheidung des Gypses und so folgen Salze auf Salze, abhängig in ihrer Bildung von Concentration der Lauge, von Temperatur und der sogenannten chemischen Verwandtschaft unter den gebotenen Verhältnissen. So erzeugt sich der Polyhalit oder der Kieserit, oder der Carnallit, Kainit u. s. w. Mit

Bestimmtheit kann hierbei Niemand etwas aussprechen, aber der einfachste Gesichtspunct dürfte auch hier der empfehlenswertheste sein und zur Einsicht der geeignetste.

Endlich wird selbst dem Gypse das Wasser entzogen, ob durch höhere Temperatur, ob durch chemische Verwandtschaft, durch die Gegenwart leicht löslicher und zerfliesslicher Salze? Vielleicht wirkte Alles ein, aber ganz bestimmt spricht hiergegen hohe Wärmegrade, wie sie länger dauernde vulcanische Thätigkeit mit sich führen musste, die ganze Gestaltung der Lagerung und Bildung der Salze, welche genau den ohne alle höhere Wärme erzielten Resultaten Usiglio's entsprechen.

Ueber den Kainit und Kieserit von Stassfurt;

von

C. Rammelsberg in Berlin.

(Abdruck aus der Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft, Jahrg. 1865.)

Durch die Güte des Herrn Bergmeisters Mette in Bernburg erhielt ich ein mit dem Namen „Kainit“ bezeichnetes, neues, kalihaltiges Salz von Leopoldshall, dem anhaltinischen Theil des Stassfurter Salzlagers.

Es bildet eine feinkörnige Masse von gelblicher oder grauer Farbe, wird an trockner Luft nicht feucht, verwittert aber über Schwefelsäure und löst sich in Wasser leicht auf.

Eine Probe der gelben Abänderung, von Herrn Philipp in meinem Laboratorium untersucht, hat gegeben:

Chlor	14,52
Kalium	13,54
Natrium	1,30
Schwefelsäure	32,98
Magnesia	16,49
Wasser	21,00
	99,83.

Der Kainit ist mithin ein neues Doppelsalz

$$(KCl + 2\,MgO, SO^3) + 6\,aq.$$

Eine kleine Menge, etwa $^1/_9$, des Chlorkaliums ist durch Chlornatrium vertreten, denn die Formel

$$\left(\begin{matrix}^8/_9\ K \\ ^1/_9\ Na\end{matrix}\right\}Cl + 2\,MgO, SO^3) + 6\,aq$$

verlangt:

Chlor	14,39
Kalium	14,05
Natrium	1,04
Schwefelsäure	32,42
Magnesia	16,21
Wasser	21,89
	100.

Grössere Stücke sind homogen und sechs Proben einzelner Stellen gaben immer denselben Magnesiagehalt (16,26 bis 17,14 Proc.).

Die graue Abänderung enthält Steinsalz in blätterigen Massen eingewachsen. Eine von denselben gesonderte Probe lieferte:

Chlor	19,61
Kalium	12,00
Natrium	5,63
Schwefelsäure	29,30
Magnesia	14,57
Wasser	17,94
	99,05;

sie enthielt also doch noch ungefähr 10 Proc. Steinsalz beigemengt.

10 Th. Kainit enthalten etwa 27,5 Chlorkalium.

Löst man Kainit in Wasser auf, so krystallisirt zuerst das bekannte Doppelsalz $(KO, SO^3 + MgO, SO^3) + 6\,aq$ heraus, welches Sacchi aus Efflorescenzen vesuvischer Laven durch Auslaugen gewonnen und Pikromerit genannt hat *) und welches Herrmann aus Mut-

*) Roth, der Vesuv, S. 322.

terlaugen der Salzsäure von Schönebeck schon vor langer Zeit beschrieb. Die Analyse gab 10,5—10,62 Proc. Magnesia (berechnet 9,94 Proc.). Dann schiesst Bittersalz, $MgO, SO^3 + 7 aq$, an und in der Mutterlauge bleibt Chlormagnesium und Chlorkalium.

Auch durch Alkohol kann man das Kali-Magnesiasulfat aus der Auflösung des Kainits fällen.

Die Zersetzung des Minerals durch Wasser ist also eine zweifache:

1) $KCl + 2 MgO, SO^3 = (KO, SO^3 + MgO, SO^3)$ und $Mg Cl$;

2) $KCl + 2 MgO, SO^3 = 2 MgO, SO^3$ und KCl.

Was den Kieserit betrifft, so macht der sehr verschiedene Wassergehalt desselben es nicht unwahrscheinlich, dass er ursprünglich wasserfrei ist. Eigene ältere Versuche, so wie spätere von Bernoulli *) ergaben 1 At. Wasser, Reichardt hatte etwas mehr als 3 At. gefunden, und Proben, die ich neuerlich habe untersuchen lassen, führten zu der Zusammensetzung $2 MgO, SO^3 + 3 aq$ ($18^1/_3$ Proc. Wasser).

Ueber den phosphorsauren Kalk als pharmaceutisches Präparat;

von

G. C. Wittstein **).

Erst kürzlich ist in der Vierteljahresschrift (XIV. 514) darauf aufmerksam gemacht worden, dass es zweckmässiger sei, gewisse in Wasser unlösliche Präparate, statt in trockner, in gallertartiger Form innerlich anzuwenden, weil sie in letzterm Zustande unverhältnissmässig leichter

*) Zeitschrift der deutschen geolog. Gesellschaft, Bd. XII. S. 366.

**) Von Hrn. Dr. Wittstein als Separatabdruck eingesandt.

vom Magensafte aufgelöst werden. Unter jenen Präparaten befindet sich auch der phosphorsaure Kalk. Der Verfasser scheint es als selbstverständlich zu betrachten, dass der phosphorsaure Kalk, welcher als Medicament dienen soll, die Constitution der weiss gebrannten Knochen haben müsse, denn er spricht nur von derjenigen Verbindung, die man durch Fällen einer Auflösung von gebrannten Knochen in Salzsäure mit überschüssigem kohlensauren Natron bekommt. Ein solcher Niederschlag enthält den phosphorsauren und kohlensauren Kalk in demselben relativen Verhältnisse, wie sie sich in den Knochen befinden ($3\,CaO + PO^5$, $CaO + CO^2$), schliesst aber auch die übrigen in Wasser unlöslichen Verbindungen der Knochen, nämlich Fluorcalcium, phosphorsaure Magnesia und phosphorsaures Eisenoxyd ein, die allerdings zusammen nur einige Procente betragen, und von denen das letztere gar nur in äusserst geringer Menge vorhanden ist. Der Niederschlag repräsentirt folglich den ganzen in Wasser unlöslichen mineralischen Theil der Knochen, und wenn der Arzt die Absicht hat, diesen zu verordnen, so eignet sich wohl nichts besser dazu, als eben jenes gelatinöse Präparat.

Es können aber auch Fälle eintreten, wo in der Medicin von einem reinen phosphorsauren Kalke Gebrauch gemacht werden soll. Dass derselbe eine basische Verbindung sein müsse, unterliegt gewiss keinem Bedenken; aber ob $3\,CaO + PO^5$ oder $2\,CaO + HO + PO^5$, diese Frage scheint bisher noch nicht angeregt, um so weniger erledigt zu sein. Die Entscheidung darüber den Aerzten, resp. klinischen Versuchen überlassend, handelt es sich zunächst darum, wie die beiden Phosphate am zweckmässigsten dargestellt werden können. Eine Reihe darüber angestellter Versuche veranlasst mich zu den nachfolgenden Mittheilungen.

Als Material zur Darstellung von reinem phosphorsauren Kalk ist die Knochenasche wegen ihres Gehalts an Magnesia, Eisenoxyd und Fluor unbrauchbar. Der-

selbe muss vielmehr durch Fällen von salzsaurem Kalk mit phosphorsaurem Natron bereitet werden. Zu diesem Behufe trägt man in rohe Salzsäure von 1,06 spec. Gew. (welche 12 Proc. Chlorwasserstoff enthält) so lange von einer abgewogenen Menge Kalkhydrat, als dieses noch aufgelöst wird. 8 Gewth. solcher Säure lösen ungefähr 1 Gewth. Kalkhydrat auf. Die Solution wird dann noch mit $^1/_8$ der verbrauchten Kalkmenge neuem Kalkhydrat versetzt und 24 Stunden unter fleissigem Umrühren damit in Berührung gelassen. Durch diesen überschüssigen Kalk beseitigt man von den Verunreinigungen der rohen Salzsäure das Eisen, Blei, Arsen, während die übrigen wie Schwefelsäure, Chlor, schwefelige Säure keinen Nachtheil bringen. Ferner werden dadurch die im gewöhnlichen gebrannten Kalke stets vorhandenen Verunreinigungen, also mit in Auflösung gegangene Magnesia so wie etwaige Thonerde und Eisenoxyd wieder niedergeschlagen.

a) Handelt es sich um die Erzielung der Verbindung $2\,CaO + HO + PO^5$, so fällt man die filtrirte und mit Wasser stark verdünnte Kalklösung geradezu mit einer Lösung des gewöhnlichen krystallisirten phosphorsauren Natrons aus. Um des wiederholten Probirens enthoben zu sein, berechnet man sich vorher, wie viel Natronphosphat erforderlich ist, indem man dabei von der Menge des aufgelösten Kalkhydrats ausgeht. Gesetzt die Salzsäure hätte 2 Unzen des letztern aufgelöst, so sind nach der Proportion

$$\underset{2\,(CaO + HO)}{925} : \underset{2\,NaO + HO + PO^5 + 24\,aq}{4476} = 2 : x$$

zur Fällung des Kalks $9^2/_3$ Unzen Natronphosphat nöthig. Mit dieser Quantität muss man mithin ausreichen, d. h. die vom Niederschlage getrennte Flüssigkeit darf durch weiteren Zusatz von Natronphosphat nicht mehr getrübt werden.

b) Soll aber aus der Fällung die Verbindung $3\,CaO + PO^5$ hervorgehen, so müssen 3 Aeq. Chlorcalcium mit

1 Aeq. Natronphosphat in Action treten. Da indessen letzteres nur 2 Aeq. Natron enthält, so ist noch 1 Aeq. eines Alkalis erforderlich, um das dritte Aequivalent Chlor des Chlorcalciums zu binden. Man hat daher vor der Präcipitation entweder der Kalklösung oder der Natronphosphatlösung die entsprechende Menge Aetzammoniakflüssigkeit zuzumischen. Man berechnet dieselbe, wie die des Natronphosphats, nach der Menge des von der Salzsäure aufgelösten Kalks. Nehmen wir auch in diesem Falle an, es seien 2 Unzen Kalkhydrat in den aufgelösten Zustand übergegangen, so bedürfen wir zur Gewinnung von $3\,CaO + PO^5$ nach der Proportion

$$\underset{3\,(CaO + HO)}{1387} : \underset{2\,NaO + HO + PO^5 + 24\,aq}{4476} = 2 : x$$

$6^2/_3$ Unzen Natronphosphat, und nach der Proportion

$$\underset{3\,(CaO + HO)}{1387} : \underset{NH^3}{213} = 2 : x$$

nicht ganz $^1/_3$ Unze Ammoniak oder 3 Unzen Ammoniakliquor von 0,960 spec. Gew., denn dieser enthält gegen 10 Proc. Ammoniak.

Beide Niederschläge werden so lange ausgewaschen, bis das Wasser mit salpetersaurem Silber keine Reaction mehr giebt und dann, je nach Bedürfniss, entweder in Breiform aufbewahrt oder getrocknet.

Es war fast vorauszusehen, dass beide Niederschläge auch nach dem Trocknen in mässiger Wärme noch eine gewisse Menge Wasser chemisch gebunden enthalten würden; doch unterliess ich nicht, mir darüber Gewissheit zu verschaffen, zumal die Angaben der chemischen Lehrbücher in dieser Beziehung lückenhaft sind.

Die Verbindung a fällt in voluminösen amorphen Flocken heraus, welche aber schon nach wenigen Minuten sich stark zusammenziehen und deutlich krystallinisch werden, sich in Folge dessen gut absetzen, auswaschen und trocknen lassen. (Letzteres geschah ohne Anwen-

dung künstlicher Wärme.) Sie bildet dann ein sehr lockeres schneeweisses fein krystallinisches Pulver; unter dem Mikroskope erscheint dasselbe bei einhundertmaliger Vergrösserung als durchsichtige Tafeln von äusserst verschiedener Grösse, deren grösste sich deutlich als zum schiefrhombischen Systeme gehörend erwiesen.

10 Gran desselben verloren unter der Luftpumpe neben Chlorcalcium nur 0,0625 Gran; hierauf bei 100^0 C. nichts mehr; bei 140^0 neuerdings 0,375 Gran; bei 195^0 wiederum 0,375 Gran, und zuletzt beim Erhitzen bis zur Rothgluth noch 1,900 Gran. Der Gewichtsverlust des im Vacuo getrockneten Salzes betrug also im Ganzen 2,650 Gran, und zwar vertheilten sich diese in der Art, dass bei 140^0 $^1/_7$, bei 195^0 abermals $^1/_7$, und bei der Rothgluth $^5/_7$ entwichen. Da nun, wie weiter unten zu ersehen, diese 2,65 Gran 5 Aeq. Wasser entsprechen, so können jene allmäligen Gewichtsabnahmen nicht auf einfache stöchiometrische Verhältnisse zurückgeführt werden.

Das geglühete Salz besitzt noch genau dieselbe Lockerheit, fein krystallinische Beschaffenheit und Form wie das lufttrockne.

Zur Bestimmung des Kalks und der Phosphorsäure wurden neue 10 Gran des Pulvers, da Essigsäure (von 20 Proc. $\overline{A}$) selbst im Kochen nur wenig darauf einwirkte, in Salzsäure gelöst, die Solution mit Ammoniak und dann gleich hinterher (d. h. bevor der dadurch erzeugte Niederschlag krystallinisch geworden war) mit Essigsäure übersättigt; auf diese Weise verschwand er sofort wieder und es konnte nun der Kalk mit oxalsaurem Ammoniak vollständig ausgefällt werden. In der vom Kalkniederschlage getrennten Flüssigkeit bestimmte man die Phosphorsäure, wie gewohnt, mittelst phosphorsaurem Natron und Ammoniak.

Die Zusammensetzung des im Vacuo getrockneten Salzes ergab sich hiernach wie folgt:

	gefunden	Aequivalente	berechnet
Kalk.........	32,220	2	32,550
Phosphorsäure.	41,214	1	41,292
Wasser.......	26,666	5	26,158
	100,100		100,000

Formel: $2 Ca + HO + PO^5 + 4$ aq. Die letzten 4 Aeq. Wasser können nicht auf den Namen Krystallwasser Anspruch machen, denn durch ihre Austreibung ändert sich an der ursprünglichen physikalischen Beschaffenheit des Salzes nichts, müssen daher als Hydratwasser bezeichnet werden, während das erste Aequivalent Wasser die Rolle einer Basis spielt.

Diese Verbindung ist seit Kurzem auch als Mineral bekannt. In einem Guano von der Insel Avis im caraibischen Meere fand nämlich E. Moore*) eine Substanz, welche Schnüren von $^1/_8$ bis $^1/_4$ Zoll Breite ausfüllte, sehr kleine, aber äusserst glänzende, durchsichtige, gelblichweisse schief rhombische Prismen darstellte, und deren Zusammensetzung der Formel $2 CaO + HO + PO^5 + 4$ aq entsprach. Sie wurde zu Ehren des Chemikers Brush mit Brushit bezeichnet.

Durch Eintröpfeln einer Lösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons in überschüssiges Chlorcalcium erhielt Berzelius einen Niederschlag in sehr kleinen undurchsichtigen Nadeln, dessen Zusammensetzung der Formel $2 CaO + HO + PO^5 + 3$ aq entsprach, der also 1 Aeq. Wasser weniger enthielt als der obige. Doch bemerkt Berzelius selbst dazu, dass bei dieser Fällung auch ein wenig $3 CaO + PO^5$ mit niederfällt.

Die Verbindung b zeigt sich ebenfalls gleich anfangs in voluminösen amorphen Flocken, beharrt aber in diesem Zustande, setzt sich daher auch nur wenig ab und bedarf zum vollständigen Aussüssen sehr viel Wasser und Zeit. Beim Trocknen schrumpft er jedoch beträchtlich zusammen und scheint schliesslich in matt weissen, eckigen,

*) Silliman's Americ. Journ. 2. Ser. XXXIX. 43.

harten, spröden Stücken, welche durch Zerreiben ein rein weisses Pulver geben, das auch unter dem Mikroskope nichts Krystallinisches wahrnehmen lässt.

10 Gran dieses Pulvers verloren unter der Luftpumpe neben Chlorcalcium fast gar nichts am Gewichte; bei 100^0 gaben sie 1,1250, bei 210^0 weiter 0,5625 und beim Glühen noch 0,5313 Gran ab. Im Ganzen betrug mithin der Gewichtsverlust oder Wassergehalt 2,2188 Gran, und bis zu 100^0 war etwa die Hälfte des Wassers entwichen.

Die Bestimmung des Kalks und der Phosphorsäure geschah wie oben; auch hier musste, da Essigsäure kaum einwirkte, zur Lösung Salzsäure genommen werden.

Die procentische Verbindung war hiernach:

	gefunden	Aequivalente	berechnet
Kalk	42,032	3	41,991
Phosphorsäure .	35,680	1	35,513
Wasser.......	22,188	5	22,496
	99,900		100,000

und die Formel 3 CaO + PO^5 + 5 aq.

Das Salz mit 3 Aeq. Kalk enthält mithin eben so viel Wasser chemisch gebunden wie dasjenige mit 2 Aeq. Kalk.

Ueber den Wassergehalt des Salzes mit 3 Aeq. Kalk lagen bis jetzt keine Angaben vor.

Ueber das schwefelsaure Natron-Zinkoxyd;

von

Dr. F. C. Bucholz in Erfurt.

I. In dem Mohr'schen Commentar zur Preussischen Pharmakopöe, 1., 2. und 3. Auflage, findet sich bei dem Artikel „*Zincum sulfuricum*“ die Bemerkung vor, dass die kleine Menge von gebildetem schwefelsauren Natron — bei Gelegenheit der Reinigung dieses Zinksalzes von Eisen durch Chlor und Zinkoxyd — durch Krystallisa-

tion ausgeschieden werde und dass aus diesem Grunde die Methode der durch die Pharmakopöe vorgeschriebenen abgesonderten Fällung eines kleinen Theiles der Flüssigkeit durch kohlensaures Natron nicht unumgänglich nöthig sei.

Es war mir dieser Ausspruch schon damals, als die 1. Auflage gedachten Commentars erschien, auffallend; da sich derselbe aber in der 2ten (jetzt sogar in der 3ten) Auflage wiederholte, so sah ich mich veranlasst, gestützt auf eigene frühere Erfahrungen, bei Darstellung des schwefelsauren Kali-Zinkoxyds (*siehe Trommsdorffs N. Journ. der Pharm., 9. Bd.*) und auf die gütigen Mittheilungen meines verewigten Collegen und Freundes Staberoh, den Gegenstand noch besonders ins Auge zu fassen, um zu finden, ob in vorliegendem Falle nicht die Bildung eines Doppelsalzes und die Verunreinigung des schwefelsauren Zinkoxyds durch dasselbe Platz greifen könne.

II. Es erschien mir die Verfolgung dieses Gegenstandes um so interessanter, weil wichtiger, da es mir nicht entgangen war, dass, im Gegensatze zu der Meinung Graham's, welcher eine Darstellung des schwefelsauren Natron-Zinkoxyds nur unter Anwendung des doppelt-schwefelsauren Natrons für möglich hielt, Karsten dieses Salz durch Zusammenkrystallisiren beider einfachen Salze, des schwefelsauren Natrons und des schwefelsauren Zinkoxyds, darstellen konnte.

III. Demzufolge wurden bei 50° C. concentrirte Lösungen des schwefelsauren Natrons und des schwefelsauren Zinkoxyds hergestellt.

Von diesen Lösungen wurden drei verschiedene Mischungen gemacht, so zwar, dass

1) gleiche Gewichtstheile — 4 Unzen — von jeder Lösung,
2) 4 Unzen schwefelsaure Natronlösung und 12 Unzen schwefelsaure Zinkoxydlösung, und

3) 4 Unzen schwefelsaure Natronlösung und 24 Unzen schwefelsaure Zinkoxydlösung

mit einander gemischt und diese drei Gemische in Porcellanschalen wohlverdeckt einer Temperatur von 30° C. überlassen wurden; durch diese sehr allmälige Verdampfung wurden folgende Resultate erzielt:

IV. ad 1) Aus dieser ersten Mischung krystallisirte ein deutliches Salz in durchsichtigen rhombischen Tafeln heraus, welche Krystallform dem schwefelsauren Natron-Zinkoxyd eigen ist. Die Mutterlauge enthielt vorwaltend schwefelsaures Zinkoxyd, worüber man sich nicht wundern darf, da nach stöchiometrischen Verhältnissen etwas zu wenig schwefelsaures Natron genommen worden war.

Dieses Salz verwitterte nicht in warmer Luft und verlor auch sein Wasser erst bei dunkler Rothgluth, wobei von 100 Theilen sich 19,25 Theile Wasser ohne saure Reaction verflüchtigten, also von ähnlichem Verhalten wie bei meiner Analyse des oben erwähnten schwefelsauren Kali-Zinkoxyds, nur dass in diesem Natronsalze 4 Mischungsgewichte Wasser sich berechneten, während das Kalisalz 6 At. Wasser enthält (19,175 in Procentzahlen berechnet).

Die Prüfung auf Zinkoxyd, Natron und Schwefelsäure wurde auf doppelte Weise veranstaltet, um wegen des Resultates sicherer zu gehen:

Zinkoxyd. Zuerst löste ich 100 Gran in 1000 Gran Wasser und fällte einfach durch kohlensaures Kali, wusch das kohlensaure Zinkoxyd gut aus und glühte es nach dem Trocknen, wobei ich 21,35 Gran Zinkoxyd erhielt.

Hierauf wurde folgende Abänderung des Verfahrens vorgenommen: 100 Gran wurden ebenso in 1000 Gran Wasser gelöst und mittelst Schwefelammoniums im Ueberschuss Schwefelzink gefällt, dieses nach dem Auswaschen in Salzsäure aufgelöst und aus dieser Lösung durch kohlensaures Kali das kohlensaure Zinkoxyd gefällt; dieses

lieferte nach dem Glühen 21,45 Gran Zinkoxyd, demnach annähernd so viel, als auf directem Wege, während diese letztere Zahl dem stöchiometrisch berechneten Werthe sich noch mehr nähert; ich habe sonach in beiden Fällen 1 Mischungsgewicht Zinkoxyd vorgefunden (21,447 in Procentzahlen berechnet).

Natron. Die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit gab nach dem Abdampfen, Austrocknen und Glühen 38 Gran (Procent) schwefelsaures Natron, in welchem der Berechnung nach 16,65 Proc. Natron und 21,35 Proc. trockne Schwefelsäure enthalten sind.

Schwefelsäure. Die Schwefelsäure suchte ich als Controle noch durch Zersetzung des in Rede stehenden Natrondoppelsalzes, nach Analogie meiner früheren Untersuchung des Kalidoppelsalzes, mittelst Chlorbaryum nachzuweisen; ich erhielt auf diesem Wege in dem erhaltenen schwefelsauren Baryt die doppelte Menge des obigen Gewichtes an Schwefelsäure, nämlich 24,72 Proc. (Doppelatom Schwefelsäure 42,718 in Procentzahlen berechnet), welches nahe mit der auf stöchiometrischem Wege berechneten Zahl stimmt, von welcher Zahl sonach 1 Atom (procentisch 21,36) dem schwefelsauren Zinkoxyd angehört.

Als Fortsetzung der Controle bemerke ich, dass in der vom schwefelsauren Baryt abgesonderten Flüssigkeit sich Chlorzink und Chlornatrium in entsprechendem Verhältnisse befanden, so zwar, dass auf ähnliche Weise wie bei meiner früheren Analyse des schwefelsauren Kali-Zinkoxyds, diese Salze durch absoluten Alkohol getrennt wurden, um aus dem dadurch blossgelegten trocknen Chlornatrium das Natron zu berechnen. Das auf diesem Wege erhaltene Chlornatrium betrug 30,9 Gran, aus welchem sich 16,65 Natron berechnen lassen; ein gut annäherndes Resultat.

Das schwefelsaure Natron-Zinkoxyd besteht demnach aus:

	stöchiometrisch berechnet in Procenten	gefunden
1 At. Natriumoxyd (Natron)	16,660	16,65
1 „ Zinkoxyd	21,447	21,45
2 „ Schwefelsäure	42,718	42,72
4 „ Wasser	19,175	19,25
zusammen ...	100,000	100,07.

ad 2) Die zweite Mischung — 4 Unzen der Lösung des schwefelsauren Natrons mit 12 Unzen von der des schwefelsauren Zinkoxyds — gab schon ein von dem vorigen etwas abweichendes Resultat. Es hatte sich zwar das fragliche Doppelsalz in deutlich erkennbaren Krystallen wie oben ausgeschieden und zeigte eine gleiche chemische Zusammensetzung, doch in bedeutend geringerer Menge, als das angewandte schwefelsaure Natron erwarten liess; bei der zweiten Krystallisation zeigte sich wieder dieses Salz von der charakteristischen Form, doch kamen schon die Säulchen des Zinkvitriols zum Vorschein; bei der dritten Krystallisation war letzteres Salz vorherrschend.

ad 3) Aus der dritten Mischung — 4 Unzen schwefelsaure Natronlösung mit 24 Unzen schwefelsaurer Zinkoxydlösung — liess sich in erster Krystallisation noch schwieriger ein reines Doppelsalz vorweg ausscheiden; in den drei folgenden Krystallisationen war dies ganz unmöglich, denn es erschienen neben dem vorwaltenden schwefelsauren Zinkoxyd nur ganz kleine Gruppen von der Form des Doppelsalzes.

V. Hiernach erleidet es keinen Zweifel, dass die Bildung eines Doppelsalzes aus Schwefelsäure, Natron und Zinkoxyd nach der Formel:

$$NaO + ZnO + 2\,SO^3 + 4\,HO$$

bei verschiedenen Mischungen der beiden Salze — unter 1, 2 und 3 — statt finden könne, und dass man nicht berechtigt sei, mit Graham anzunehmen, aus einer solchen Lösung beider Salze müssten unter allen Umständen die einfachen Salze einzeln herauskrystallisiren, wäh-

rend die Darstellung dieses Doppelsalzes überhaupt nach ihm nur aus einfachem schwefelsauren Zinkoxyd und doppelt-schwefelsaurem Natron gelingen sollte (siehe oben).

VI. Eben so wenig ist es hiernach statthaft, bei der von der Preussischen Pharmakopöe vorgeschriebenen Reinigung des schwefelsauren Zinkoxyds von Eisen das kohlensaure Natron unmittelbar in die mit Chlor geschwängerte Flüssigkeit zu geben, da es einleuchtend ist, dass bei der hierauf folgenden Krystallisation des Zinksalzes eine dem zugesetzten kohlensauren Natron entsprechende Menge Glaubersalz in die Bildung des qu. Doppelsalzes eingehen müsse, wodurch eine Verunreinigung unausbleiblich eintreten muss. Denn man ist bei der vorwiegenden Menge des Zinkvitriols gegen die viel kleinere des Natronzink-Doppelsalzes ausser Stande, die Grenze genau zu bestimmen, wo sich das letztere gänzlich getrennt hat, da die Löslichkeitsverhältnisse beider — des einfachen und des Doppelsalzes — zu nahe bei einander liegen, wodurch es nicht, wie bei der Bildung und Auskrystallisirung des in 5 Th. Wasser mittlerer Temperatur löslichen schwefelsauren Kali-Zinkoxyds, möglich wird, das Doppelsalz von den Krystallen des nachfolgenden schwefelsauren Zinkoxyds bequem zu trennen.

Da aber zur Herstellung des kohlensauren Zinkoxyds eine vorhergehende Krystallisation des schwefelsauren Zinkoxyds nicht unumgänglich nöthig ist, so kann sich das Obengesagte natürlich nur auf die Darstellung eines reinen schwefelsauren Zinkoxyds beziehen.

Ueber Reduction des Chlorsilbers;

von

A. Hirschberg.

Dr. Mohr sagt in seinem Commentar zur Preuss. Pharmakopöe, die Reducirung des Chlorsilbers durch

Schmelzen mit kohlensaurem Natron habe den Nachtheil, eine Feueroperation zu sein und das Metall zum Theil als zusammengeflossenen Regulus, zum Theil in kleinen Körnern an den Tiegelwänden hängend und somit leicht Verlust bringend, zu liefern.

Aus früherer Praxis ist mir eine Methode erinnerlich, nach welcher auf dem eben angeführten trocknen Wege, welcher unter Umständen von Werth sein kann, die Reduction leicht und ohne Verlust bewirkt wird. Das Gemenge aus Chlorsilber und kohlensaurem Natron wird hiernach unter Zusatz von etwas Borax in einem Glase, am besten in einem bauchigen, in einem hessischen Schmelztiegel mit feinem Sand umgeben der Reductionshitze ausgesetzt und auf diese Weise das den Verlust bringende Schäumen und Spritzen der schmelzenden Masse auf einen kleinen Raum eingeengt. Das etwa weich werdende Glas hält dennoch die Schmelze zusammen, in welcher man, wenn die Zersetzung erfolgt ist, nach dem Erkalten einen gut geflossenen Regulus findet.

Das sorgfältigste Auswaschen des durch Reducirung des Chlorsilbers mittelst Zink erhaltenen Silberschwamms ist sehr nothwendig; in einem Falle, wo dies nicht geschehen, resultirte ein schwefelgelb gefärbtes, geschmolzenes salpetersaures Silber.

Ihrer Einfachheit wegen ist auch noch die Methode anzuführen, nach welcher das geschmolzene Chlorsilber auf einer Eisenplatte mit Wasser befeuchtet so lange liegen bleibt, bis die Reduction erfolgt ist. Der erhaltene Silberschwamm wird mit durch Salpetersäure schwach angesäuertem Wasser kalt ausgewaschen. Dass diese Operation auch zur quantitativen Bestimmung des Kohlengehalts des Eisens dient, darf als bekannt angenommen werden.

Anwendungen des unterschwefligsauren Natrons zur qualitativen und quantitativen Analyse und zur Darstellung von Präparaten;

von

A. Fröhde.

(Fortsetzung der Mittheilung in Poggendorffs Annalen, Bd. CXIX. Seite 317 ff.) *)

---

1. Quantitative Analyse des gelben und rothen Blutlaugensalzes, des Berlinerblaus und anderer Eisencyanürcyanid-Blaufarben durch unterschwefligsaures Natron.

Da die Zersetzung von Cyanverbindungen durch unterschwefligsaures Natron schnell, leicht und bei Anwendung niedriger Hitzetemperaturen vor sich geht, so kann man selbiges benutzen, um die Bestandtheile dieser Verbindungen quantitativ zu bestimmen, und zwar möchte wohl auf diese Weise die Menge des Metalls (Eisens u. s. w.) am schnellsten gefunden werden können.

---

*) Die folgenden Mittheilungen, mit Ausnahme des Vorschlages, unterschwefligsaures Ammoniak zur qualitativen Analyse zu verwenden) wurden im Sommer 1863 der Redaction der Annalen für Physik und Chemie eingesandt, blieben aber liegen. Ich glaubte bis vor Kurzem, dass dieselben, so wie der Anfang des Aufsatzes veröffentlicht seien.

Ich verkenne nicht, dass sie zum Theil nur Vorschläge enthalten; auch bin ich weit entfernt anzunehmen, dass die angegebenen Trennungsmethoden die besten seien, die vorhanden; ich wollte vielmehr nur zeigen, dass sich mit Hülfe des unterschwefligsauren Natrons Trennungen ausführen lassen unter Vermeidung des Schwefelwasserstoffs und Schwefelammoniums, und dass mit diesem Salz ein Gang der qualitativen Analyse unlöslicher oder schwerlöslicher (namentlich Cyan-) Verbindungen eingeschlagen werden kann.

Mit andern Fragen beschäftigt, habe ich augenblicklich keine Zeit, die angegebenen Versuche zu erweitern und zu vervollständigen. Sie sind mit einfachen Mitteln ausgeführt, aber auch mit einfachen Mitteln auszuführen — und das, denke ich, ist ihr Vorzug.

Man schmilzt zu diesem Zwecke die Cyanverbindung mit der entsprechenden, gewöhnlich 4—5fachen Menge unterschwefligsauren Natrons, das man, wenn die der Analyse unterworfene Verbindung Krystallisationswasser enthält, unentwässert anwenden kann, löst, nachdem alles Cyanmetall in Schwefelmetall verwandelt worden ist, in Wasser und filtrirt. Das abfiltrirte Schwefeleisen glüht man am besten auf die von H. Rose empfohlene Weise im Wasserstoffstrome mit Schwefel und bestimmt hierauf sein Gewicht. Selbstverständlich kann man es auch in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure lösen und das Eisenoxyd mit Ammoniak fällen, oder die maassanalytische Bestimmung annehmen, sei es durch Chamäleonlösung oder Chromsäure oder unterschwefligsaures Natron, nachdem man reducirt hat. Das Filtrat dampft man mit Salzsäure ein, verjagt diese, indem man zugleich etwa entstandene Persulfocyansäure (Xanthanwasserstoffsäure) zerstört, glüht unter Zusatz von Chlorammonium und bestimmt das Kali als Kaliumplatinchlorid *).

0,736 krystallisirtes gelbes Blutlaugensalz gaben auf diese Weise 0,142 Eisenoxyd oder 13,50 Proc. Eisen, während die Theorie 13,27 verlangt und 1,684 Kaliumplatinchlorid = 36,53 Proc. Kalium, welche nach der Rechnung 36,97 sein müssten.

Es ist hier noch auf die Vermuthung Rücksicht zu nehmen, dass sich das entstandene Schwefelcyan durch Glühen zersetzen und durch den Sauerstoff der Luft oxydiren könnte, etwa nach den Gleichungen:

---

*) Eine Zersetzungsmethode mit unterschwefligsaurem Baryt, der sich bekanntlich nach Rammelsberg's schönen Untersuchungen der unterschwefligsauren Salze nach folgender Formel zersetzt: $6BaO,S^2O^2 = 3BaO,SO^3 + 2BaO,SO^2 + 2BaS + 6S$, zur Bestimmung des Natrons in diesen Verbindungen ist später von mir veröffentlicht worden: Erlenmeyer's Zeitschrift für Chem. u. Pharm., 1864, S. 407.

$$2\,CyHS^2 + 4\,HO = C^2O^4 + C^2S^4 + 2\,NH^3 \text{ und}$$
$$CyHS^2 + 4\,HO = C^2O^4 + 2\,HS + NH^3\,{}^{*}),$$

und dass man in Folge dessen kohlensaure Alkalien erhalten würde, so dass man aus der Bestimmung der Kohlensäure die Menge des Cyans berechnen könnte; allein abgesehen davon, dass die aus den Schwefelalkalien des unterschwefligsauren Natrons entstehende Schwefelsäure und schweflige Säure Kohlensäure austreiben würde, lehrten die Versuche, dass die Zersetzung selbst nach anhaltendem Glühen kaum vollständig erfolgte, da noch immer unzerzetztes Schwefelcyan nachzuweisen ist.

2. *Trennung von Thonerde und Eisenoxyd.*

Statt das Eisenoxyd, wenn es von Thonerde getrennt werden soll, durch Schwefelammonium in Schwefeleisen zu verwandeln und die Thonerde durch Kali auszuziehen, kann man auch ein Gemenge beider durch Erhitzen mit unterschwefligsaurem Natron Schwefeleisen bilden, die die Thonerde durch Kochen mit Kalilauge auflösen und im Filtrat auf bekannte Weise fällen, während sich das Eisen bequem durch Glühen des entstandenen Schwefeleisens mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrome bestimmen lässt.

0,147 Thonerde, der 1,023 Eisenvitriol beigemengt war, lieferte so behandelt wieder 0,146 Thonerde.

3. *Trennung des Mangans von Kobalt und Nickel.*

Bekanntlich fällt man die Oxyde dieser drei Metalle behufs ihrer Trennung durch kohlensaures oder kaustisches Natron bei Siedhitze, glüht und wiegt, erhitzt hierauf in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas bis zum Rothglühen und bringt die Schwefelmetalle in verdünnte Salzsäure, welche nur Schwefelmangan löst, Schwefelnickel und Schwefelkobalt aber ungelöst lässt.

Eben so gut und bequem kann man auch die Oxyde

---

*) Kekulé, organ. Chemie. I. S. 349.

durch Erhitzen mit unterschwefligsaurem Natron in Sulfurete verwandeln, Schwefelmangan durch sehr verdünnte Salzsäure ausziehen und weiter bestimmen.

0,302 schwefelsaures Kobaltoxyd ($CO, SO^3 + 7 aq$), mit beinahe der doppelten Menge Mangansuperoxyd versetzt, wurden mit unterschwefligsaurem Natron erhitzt, bis sich die Schwefelmetalle gebildet hatten. Nachdem das Schwefelmangan durch sehr verdünnte Salzsäure entfernt worden war, wurde der ausgewaschene Schwefelkobalt in schwefelsaures Oxyd verwandelt, abgedampft und geglüht und lieferte 0,168 schwefelsaures Salz, während die Rechnung 0,166 verlangt. Es enthielt noch eine Spur Mangan.

0,229 des Doppelsalzes $MnO, SO^3 + NH^4O, SO^3 + 6 HO$ mit nickelhaltigem schwefelsaurem Kobaltoxyd gemengt, wurden mit unterschwefligsaurem Natron erhitzt, die Masse mit Wasser und verdünnter Salzsäure behandelt, filtrirt und im Filtrat mit kohlensaurem Natron das Mangan gefällt. Es wurden 0,044 Manganoxyduloxyd erhalten, welche 0,0409 Oxydul entsprechen, während die Theorie 0,0416 MnO verlangt. — Bei einem andern Versuche enthielt das Mangan Spuren von Kobalt, wie sich durch Hinzuthun geschmolzenen, unterschwefligsauren Natrons durch die blaue Färbung zu erkennen gab.

4. *Trennung der Phosphorsäure vom Eisenoxyd.*

Will man bei der Trennung von Phosphorsäure und Eisenoxyd in festem Zustande die Anwendung des Schwefelammoniums vermeiden, womit man bekanntlich, nachdem man in der Lösung durch Salzsäure mit Ammoniak gefällt hat, digerirt, oder hat man es mit geglühtem, schwerlöslichen, phosphorsauren Eisenoxyd zu thun, so schmilzt man die Verbindung mit unterschwefligsaurem Natron und bindet so das Eisen an Schwefel. Das Natronsalz muss selbstverständlich in dem Maasse zugesetzt sein, dass Schwefelnatrium im Ueberschuss entsteht. Man löst in Wasser unter Unterstützung der Wärme, filtrirt

und bestimmt im zurückgebliebenen Schwefeleisen das Eisen; im Filtrat fällt man auf bekannte Weise die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

0,402 phosphorsaures Eisenoxyd, welches nach der Formel $4 Fe^2O^3, 3 PO^5$ zusammengesetzt war, lieferte auf diese Weise 0,252 phosphorsaure Magnesia oder 40,10 Procent Phosphorsäure und 0,240 Eisenoxyd = 59,70 Procent.

Zur Controle wurden 0,3815 von demselben phosphorsauren Eisenoxyd in Salzsäure gelöst, die Lösung mit unterschwefligsaurem Natron zum Kochen gebracht, — es ist dies bekanntlich die Methode von Fresenius, nur kommt hier statt des schwefligsauren unterschwefligsaures Natron in Anwendung — mit Ammoniak versetzt und gekocht und der Niederschlag abfiltrirt. Aus dem Filtrat wurden 0,239 phosphorsaure Magnesia erhalten = 40,07 Procent Phosphorsäure, während die Theorie 39,97 Proc. erfordert.

Man kann jedenfalls auch die Phosphorsäure von Bleioxyd und Uranoxyd durch Erhitzen mit unterschwefligsaurem Natron trennen.

5. *Trennung des Zinns vom Blei und beider durch Phosphorsäure.*

Es ist bekanntlich schwer, wenn man eine Legirung von Zinn und Blei mit Salpetersäure oxydirt, von Blei freies Zinnoxyd zu erhalten. Man schmilzt daher, um diesen Fehler zu vermeiden, die Legirung mit einem Gemenge von kohlensaurem Natron und Schwefel und trennt durch Lösen in Wasser das Zinnsulfid vom Schwefelblei. Mit eben demselben Erfolge kann man auch die Legirung mit überschüssigem unterschwefligsaurem Natron erhitzen, die entstandenen Schwefelverbindungen mit Wasser digeriren und nachdem alles Schwefelzinn in Schwefelnatrium gelöst ist, von Schwefelblei abfiltriren.

0,317 einer solchen Legirung lieferten auf diesem Wege 0,388 Zinnoxyd = 95,92 Proc. Zinn und 0,020

schwefelsaures Bleioxyd = 4,31 Proc. Blei. 0,622 mit Salpetersäure behandelt gaben nur 0,021 schwefelsaures Blei = 2,31 Proc.; das Zinnoxyd lieferte mit unterschwefligsaurem Natron noch 0,014 schwefelsaures Blei = 1,54 Proc. Blei.

Weniger bequem ist es, auf gleiche Weise das Zinnoxyd von der Phosphorsäure zu trennen, da sich dasselbe in kochender Salzsäure löst; wie bei der Trennung des Zinns vom Blei, muss man auch hierbei einen Ueberschuss des schwefligsauren Natrons anwenden, um eine genügende Menge Schwefelnatrium zu erhalten, weil sonst ein Theil des Schwefelzinns nicht in Lösung geht.

0,2965 phosphorsaures Natron wurden mit Zinnchlorid gefällt, die phosphorsaure Zinnverbindung mit unterschwefligsaurem Natron erhitzt, die Masse in Wasser gelöst, aus dem Filtrat Schwefelzinn durch Salzsäure gefällt und in dem Filtrat die Phosphorsäure durch Magnesia niedergeschlagen. Der Versuch ergab 0,110 pyrophosphorsaure Magnesia = 0,070 Phosphorsäure. Im phosphorsauren Natron waren 0,0662 enthalten.

Ebenfalls leicht kann man das Amalgam von Zinn durch Erhitzen mit unterschwefligsaurem Natron in Schwefelmetalle überführen, das Schwefelzinn und Schwefelnatrium in Wasser lösen, abfiltriren und durch Glühen in Oxyd verwandeln. Die Menge des Quecksilbers muss man natürlich aus dem Verlust herleiten.

So lieferten 0,590 Zinnamalgam 0,544 Zinnoxyd = 72,20 Proc. Zinn, übereinstimmend mit einem Versuche auf nassem Wege.

Quecksilbersalze gehen beim Schmelzen mit krystallisirtem unterschwefligsaurem Natron nicht in reines Schwefelquecksilber, sondern in eine Verbindung von diesem dem Quecksilbersalz über.

So entsteht z. B. beim gelinden Erhitzen von Jodquecksilber mit unterschwefligsaurem Natron eine Verbindung von Jodquecksilber mit Schwefelquecksilber, die sich der Formel 2 HgS + HgJ nähert. Es lieferten näm-

lich 0,830 Jodquecksilber 0,555 Schwefeljodquecksilber und bei etwas längerer Einwirkung 1,036 des Jodquecksilbers, 0,627 der letzteren Verbindung.

Wahrscheinlich lassen sich auch so Antimon von Blei trennen und überhaupt noch gemischte Legirungen mit Hülfe des unterschwefligsauren Natrons zersetzen (Platinlegirungen).

6. Anwendung des unterschwefligsauren Natrons statt einer Mischung von kohlensaurem Alkali und Schwefel zur Darstellung von Präparaten.

Was man bei der Darstellung gewisser Metallsäuren oder bei ihrer Befreiung von fremden Bestandtheilen durch Erhitzen von Schwefel mit einer Mischung von kohlensaurem Kali oder Natron erreicht, eben dasselbe kann man wohl durch Schmelzen jener Körper mit dem unterschwefligsauren Salze bewerkstelligen. Man hat bei letzterem Verfahren die Vortheile, dass man, da nun einmal das Natronsalz abzuwiegen ist, die zweite Wägung vermeidet und das Mischen von Schwefel und kohlensaurem Alkali umgeht; dass die Schwefelung schon bei geringer Hitze vor sich geht; dass die unterschweflige oder schweflige Säure, welche letztere bei der Zersetzung von ersterer entsteht, jedenfalls ein stärkeres Reductionsmittel ist, als die Mischung von kohlensaurem Alkali und Schwefel, und dass endlich nicht durch Verflüchtigung von Schwefel kohlensaures Natron oder Kali unzersetzt bleibt. Die in dieser Richtung unternommenen Versuche ergaben günstige Resultate. Es genüge, hier folgende Darstellungsweisen anzuführen, um dahin einschlagende weitere Versuche anzuregen.

Zur Darstellung von Kobaltsalzen schmilzt man bekanntlich die gepulverten Mineralien Spiesskobalt (CoAs) und Kobaltglanz ($CoS^2 + CoAs$) oder den Zaffer, das geröstete Kobalterz, mit 1 Th. Schwefel und 3 Th. Pottasche, und bei der Darstellung des Nickels die gepochten Erze: Kupfernickel (Ni^2As) und Weissnickelkies

(Ni As) mit $1^1/_2$ Th. Schwefel und 2 Th. Soda. Dem Auseinandergesetzten und Versuchen nach kann man ganz dasselbe durch Anwendung von 3 bis 4 Th. entwässerten unterschwefligsauren Natrons erreichen.

Man pflegt ferner behufs der Darstellung von Molybdänsäure Gelbbleierz mit Schwefel (4 Th.) und Soda (3 Th.) oder der sechsfachen Menge von Schwefelkalium zu glühen, zur Zersetzung des Wolframs die vierfache Menge kohlensauren Natrons und eben so viel Schwefel anzuwenden und gewisse Vanadinsäure enthaltende Niederschläge mit kohlensaurem Natron zu schmelzen, um von Thonerde, Kieselsäure und Phosphorsäure zu trennen; in allen diesen Fällen kann man die entsprechende Menge entwässerten unterschwefligsauren Natrons in Anwendung bringen.

Auch zur Darstellung des Schlippe'schen Salzes, Antimonsulfid-Schwefelnatrium, lässt sich ohne Zweifel statt des Schmelzens von Antimonsulfür mit Schwefel und kohlensaurem Natron zweckmässig unterschwefligsaures Natron gebrauchen. Doch verlangt es Versuche, ob das Verfahren, das im kleinen Massstabe gelungene Resultate ergiebt, bei der Darstellung grösserer Mengen vortheilhaft ist.

7. *Einwirkung des unterschwefligsauren Natrons auf Phosphor.*

Erhitzt man krystallisirtes unterschwefligsaures Natron mit Phosphor, so scheidet sich Schwefel ab, welcher sich mit dem Phosphor vereinigt, und man erhält je nach der Menge der beiden Körper verschiedene Schwefelungsstufen des Phosphors. Das Nähere darüber mitzutheilen, behalte ich mir vor.

8. *Unterschwefligsaures Natron und organische Verbindungen.*

Dass man auch organische Schwefelverbindungen auf diesem Schwefelungswege erhält, lässt sich voraussehen

und bestätigen Versuche. Versucht aber wurden bisher die Darstellungen von Thiacetsäure und Zweifach-Schwefeläthyl, welche aus den geeigneten Verbindungen (essigsaures Blei und ätherschwefelsaurer Kalk) durch Erhitzen mit entwässertem unterschwefligsauren Natron gewonnen wurden. Das Nähere darüber soll nach Vervollständigung der Versuche mit den entsprechenden Barytverbindungen veröffentlicht werden. Lässt man unterschwefligsaures Natron auf Essigäther in einem zugeschmolzenen Rohre einwirken, so tritt Bildung von schwefligsaurem Aether ein.

9. *Unterschwefligsaures Natron vor dem Löthrohr.*

Ausser der Nachweisung des Cyans im unterschwefligsauren Natron auf trocknem Wege kann man von diesem Salze noch folgende Anwendungen machen.

Es ist bekannt, wie umständlich, lästig und zeitraubend das Einleiten von Schwefelwasserstoff ist, namentlich wenn man bloss wissen will, ob ein technisches oder pharmaceutisches Präparat durch Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelammonium fällbare Substanzen enthält. Man muss den Schwefelwasserstoff-Apparat jedesmal erst in Gang bringen und hat dadurch Verluste an Gas, das sich ausserdem sehr empfindlich auf die Nähe wirkend zeigt. Will man daher Präparate auf zufällige Beimengungen oder absichtliche Verfälschungen prüfen, oder in gewissen Mineralien die metallische Base oder Säure erkennen, so lässt sich das sehr einfach durch Schmelzen der fraglichen Substanzen in Porcellantiegeln erreichen.

Man hat hierbei auf folgende Puncte Acht zu geben. In manchen Fällen tritt, wenn man die Salze der schweren Metalle mit unterschwefligsaurem Natron schmilzt, schon während das Krystallisationswasser sich verflüchtigt, Färbung ein, wodurch sich Anhaltepuncte ergeben, die Metalle zu erkennen.

Kobaltsalze z. B. färben sich so intensiv blau oder

blaugrün *); Mangansalze entfärben sich und geben eine weisse Fällung; chromsaure Salze werden durch Reduction zu Oxyd grasgrün, molybdänsaure Alkalien braunroth oder gelbbraun, während bekanntlich in saurer Lösung beim Erwärmen eine tiefdunkelblaue Färbung entsteht u. s. w.

Erhitzt man weiter, bis sich Schwefelnatrium bildet, so entstehen jetzt oder auch schon früher die charakteristisch gefärbten Schwefelmetalle, die man behufs ihrer Trennung und Erkennung, wie unten angegeben wird, weiter behandelt **).

Es scheint ferner, als ob sich das unterschwefligsaure Natron auch als Löthrohrreagens brauchen lassen könnte. Bekanntlich hat man, obgleich die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen sich so charakteristisch unterscheiden, dass man in der qualitativen Analyse auf nassem Wege davon häufig Gebrauch macht, doch auf trocknem Wege nur in umgekehrter Beziehung und in sehr vereinzelten Fällen davon Nutzen gezogen, von denen die Erkennung schwefelsaurer Salze durch Schmelzen mit Soda in der innern Flamme und nachherige Schwärzung von Silber oder auch beim Lösen der Hepar durch die violette Färbung von Nitroprussidnatrium am bekanntesten ist.

---

*) Diese Reaction ist ziemlich empfindlich. Bringt man z. B. auf eingetrocknete unsichtbare Schriftzüge von schwefelsaurem Kobalt auf Papier geschmolzenes unterschwefligsaures Natron, so erscheinen die Schriftzüge schön blaugrün. Das Kobaltsalz färbt auch bei blosser Berührung schon unterschwefligsaures Natron blau mit einem Stich ins Grüne.

**) Namentlich in Präparaten, die in Wasser löslich sind, kann man auf diesem Wege die Verunreinigungen durch Metallsalze leicht erkennen, indem solche Metallsalze in Schwefelmetalle verwandelt werden. Man erhält die Schwefelmetalle dann auf dem Filter. So das Blei im chlorsauren Kali, im *Alumen ustum*, das Eisen und Kupfer im phosphorsauren Natron, im schwefelsauren Kali zugleich mit Zink, die Metallsalze im Salpeter, im kohlensauren Natron, im Glaubersalz, in der schwefelsauren Magnesia des Handels. (Vergl. No. 12.)

Bei Anwendung des Löthrohres oder auch eines Platin- oder Silberdrahtes und in diesem Falle der Spirituslampe würden zunächst die eben erwähnten Farbenveränderungen Kennzeichen der Unterscheidung an die Hand geben. Hierauf oder in andern Fällen gleich tritt nun die charakteristische Färbung der Schwefelmetalle ein, die man bei Anwendung des Löthrohrs durch Erhitzen in der Oxydationsflamme verschwinden, durch erneuten Zusatz von unterschwefligsaurem Salz aber von Neuem hervortreten lassen kann *). Bisweilen zeigen sich noch beim Uebergang des Sulfids in das Sulfür Aenderungen in der Farbe, wie z. B. beim Zinn, bei dem das hellgelbe Sulfid in das braune Sulfür übergeht und in der Oxydationsflamme zu Oxyd wird.

Ferner befördert die Bildung von Schwefelmetall in hohem Grade das Entstehen von Beschlägen, und zwar erhält man so leicht den weissen Beschlag der Arsen-, Antimon- und Zinnverbindungen, den gelben der Blei- und Wismuth- und den braunrothen mit farbigen Rändern (pfauenschweifartigen) der Cadmiumsalze.

Endlich liefert das unterschwefligsaure Natron und noch in stärkerem Grade das Ammoniaksalz ein Reductionsmittel für Löthrohrversuche mit Soda und Cyankalium; man erhält leicht die Metalle von Wismuth-, Blei-, Antimon-, Kupfer-, Silber- und Goldverbindungen in Körnern.

10. Gang der qualitativen Analyse unlöslicher Verbindungen mittelst unterschwefligsauren Natrons.

Zur Aufstellung eines Ganges der Analyse unlöslicher Verbindungen und schwerlöslicher oder unlöslicher Cyanverbindungen wurden mit Anwendung der einfachen Spirituslampe folgende Versuche unternommen:

Chlorsilber, mit unterschwefligsaurem Natron ge-

*) Das entstehende Schwefelnatrium färbt das Glas dunkelbraun bei der Schmelzung, bei der Abkühlung entsteht bekanntlich eine rothe oder dunkelgelbe Farbe.

schmolzen, zersetzt sich leicht; man erhält Schwefelsilber, Chlornatrium und die Zersetzungsproducte des unterschwefligsauren Salzes. Es lässt sich so auch das Chlorsilber, das man bei Analysen nach dem Schmelzen erhält, schneller aus den Porcellantiegeln herausbringen, als es durch Reduction mittelst Zinks und Salzsäure geschieht.

Ebenso zersetzen sich Brom- und Jodsilber (Jodquecksilber) leicht; das Filtrat giebt die Brom- und Jodreactionen.

Chromoxyd verändert sich nicht; erst bei Anwendung höherer Temperatur würde sich Chromsulfid bilden.

Cyansilber, Ferro- und Ferridcyansilber zersetzen sich in Schwefelsilber, Schwefeleisen und Rhodannatrium, wie schon erörtert worden ist. Ebenso zersetzen sich leicht die Doppelcyanüre und Cyanide der schweren Metalloxyde, mögen sie leicht löslich in Wasser oder Säuren oder unlöslich darin sein (Blei-, Kupfer-, Wismuth-, Antimon-, Zinn-, Kobalt-, Nickel-, Mangan-, Eisen-, Chrom-, Quecksilber-, Cadmium-, Platin-, Thonerde- (3 Cy, 4 Al), Kalk u. s. w. Cyanverbindungen).

Die übrigen unlöslichen Substanzen: schwefelsaurer Baryt und Strontian, Fluorverbindungen, Kieselsäure und Silicate schliessen sich, sofern die Temperatur nicht so hoch steigt, dass das entstandene schwefelsaure Natron zersetzend wirkt, nicht durch Schmelzen mit dem unterschwefligsauren Salz auf.

Sonach ergiebt sich folgendes Verfahren der Analyse unlöslicher Verbindungen: Man schmilzt mit der mehrfachen Menge unterschwefligsauren Natrons im Porcellantiegel, bis sich die Schwefelmetalle gebildet haben, und zieht A. durch Digeriren mit Wasser einerseits Zinnsulfid und andererseits Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelcyannatrium aus. In einem Theile der Lösung wägt man nach der Zersetzung des Schwefelnatriums durch verdünnte Salzsäure Rhodan mit Eisenchlorid nach, wenn dies nicht schon durch einen Vorversuch mittelst eines Platindrahts geschehen ist; in dem grösseren Theile der

Flüssigkeit fällt man Zinnsulfid durch Schwefelsäure und constatirt im Filtrat Chlor, Brom und Jod auf bekannte Weise.

B. Den Rückstand kocht man mit Salpetersäure und löst so *a*) Silber, Blei, Eisen und Spuren von Chrom; in der Lösung fällt man mit Schwefelsäure Blei, mit Salzsäure Silber, mit Ammoniak Eisen und die Spuren von Chrom, wie dies bekannt ist.

b) Rückständig bleiben Chromoxyd, schwefelsaurer Baryt und Strontian, Fluorcalcium, Kieselsäure- und Thonerde-Verbindungen, unlösliche Kieselsäure (so wie durch Einwirkung der Salpetersäure entstandenes schwefelsaures Blei). Nachdem die schwefelsaure Strontianantimonerde (nebst dem etwa zurückgebliebenen schwefelsauren Blei) durch kohlensaures Ammoniak in Kohlensäure verwandelt worden ist, zieht man diese durch Salzsäure (oder Salpetersäure) aus und erkennt durch Färbung der Alkoholflamme Strontium.

c) Den von schwefelsaurer Strontianerde (und Blei) befreiten Rückstand schmilzt man mit kohlensaurem Kali-Natron und verfährt auf bekannte Weise.

Man kann auch den Rückstand (B.) gleich mit kohlensaurem Ammoniak behandeln, die entstandene kohlensaure Strontianerde und das kohlensaure Blei nach dem Auswaschen mit Wasser mit Salpetersäure ausziehen, welche zugleich auch Silber und Eisen löst (so wie Spuren von Chrom) und die einzelnen Basen auf bekannte Weise constatiren.

Dieser Gang, unlösliche Verbindungen aufzuschliessen, eignet sich besonders, wenn Zinnoxyd zugegen ist, in welchem Falle man sonst eine Mischung von Schwefel und kohlensaurem Alkali nimmt, und ferner bei Untersuchungen von Chemikalien, Droguen und Farben, wobei man auf Silicate und Aluminate nicht näher Rücksicht zu nehmen hat. Es bleiben in diesem Falle nach dem Auskohen mit Salpetersäure nur schwefelsaurer Baryt und Fluorcalcium, so wie die Beimengungen und

Verunreinigungen durch Sand und Thon zurück. Das Fluor macht man, wie sonst üblich, im Rückstande durch concentrirte Schwefelsäure frei und weist es auf bekannte Weise nach.

11. In Säuren schwerlösliche oder unlösliche Cyanverbindungen, Ferro-, Ferrid-, Kobaltid-, Platinverbindungen.

Statt, wie gewöhnlich, diese Körper behufs ihrer Zersetzung mit Aetzkali oder Natron zu kochen, erhitzt man sie mit der vier- bis fünffachen Menge unterschwefligsauren Natrons und bindet so die Metalle an Schwefel.

I. Nach dem Erkalten digerirt man die Masse mit Wasser und zieht die im Schwefelnatrium löslichen Schwefelmetalle: Schwefelantimon, Schwefelzinn, Schwefelplatin u. s. w., nebst geringen Mengen Schwefelquecksilber, aus und fällt in der abfiltrirten Lösung diese Schwefelmetalle; um dann die einzelnen Metalle weiter zu constituiren.

II. Die in Schwefelnatrium unlöslichen Sulfide des Quecksilbers, Bleies, Kupfers, Cadmiums, Wismuths, Eisens, Kobalts, Nickels, Mangans, Zinks und Urans, des Chromoxyds und der Thonerde (gewöhnlich findet sich auch noch ein Theil des Platins in diesem Rückstande) löst man in Salpetersäure, wobei Schwefelquecksilber und ein Theil des Bleies als schwefelsaures Salz zurückbleiben.

Die Lösung versetzt man nach einander mit Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure zur Fällung des Silbers und Bleies.

Man kann nun den gewöhnlichen Gang einschlagen, Schwefelwasserstoff einleiten und so Kupfer, Wismuth, Cadmium fällen, die man auf bekannte Weise nachweist, hierauf mit Schwefelammonium die übrigen Metalle fällen.

III. Oder man übersättigt die Lösung, aus der man Blei und Silber gefällt hat, mit Ammoniak, wodurch Wismuth, Eisen, Uran, Chrom, Mangan und Thonerde sich niederschlagen.

Aus diesem Niederschlage zieht man, wie bekannt, Uran mit kohlensaurem Ammoniak aus, löst die übrigen Oxyde in Salzsäure, fällt Wismuth durch Wasser als Oxychlorür, schlägt mit Kali Eisen- und Manganoxyd nieder und constatirt Chromoxyd und Thonerde in der Lösung; ersteres durch Kochen der Lösung und letzteres durch Chlorwasserstoffsäure und Ammoniak.

IV. Die ammoniakalische Lösung kann nun noch Kupfer, Cadmium, Nickel, Kobalt, Zink und Mangan enthalten. Man schlägt mit kohlensaurem Ammoniak Cadmium (etwas kupferhaltig) nieder, ebenso unoxydirt gebliebenes Manganoxydul und constatirt diese auf bekannte Weise. Die kohlensaures Ammoniak enthaltende Lösung säuert man an und fällt das Kupfer durch Schwefelwasserstoff, oder man fällt mit Alkali Nickel und trennt die übrigen Metalle auf bekannte Weise.

Durch diesen Gang, d. h. durch Verwandlung der Cyanmetalle in Schwefelverbindungen, erspart man das anhaltende Kochen mit Kali oder Natron, vermeidet das längere Einleiten von Schwefelwasserstoff und wendet statt des zweimaligen Behandelns mit Schwefelammonium nur einmal das durch Zersetzung der unterschwefligen Säure entstandene Schwefelnatrium an. Man gewinnt an Zeit und an Reagentien und erreicht eine vollständige Zersetzung der Doppel-Cyanverbindungen.

12. *Qualitative Analyse in Wasser löslicher Cyanverbindungen mit unterschwefligsaurem Ammoniak.*

Auch die löslichen Cyan- und Doppelcyan-Verbindungen, wobei man ausser den schweren Metalloxyden noch auf Alkalien und Erdalkalien zu prüfen hat, kann man, wenn es nicht darauf ankommt, zu erfahren, ob beide fixe Alkalien in der Verbindung enthalten sind, durch Erhitzen mit unterschwefligsaurem Natron zersetzen (wie erwähnt auch durch unterschwefligsauren Baryt), bei dessen Anwendung auch auf Natron untersucht werden kann.

In diesem Falle gehen durch Wasser ausser den in Schwefelnatrium löslichen Schwefelmetallen Kali (Natron), Magnesia und Kalk in Lösung, welcher letztere sich in dem durch Zersetzung von Schwefelnatrium von Neuem entstehenden unterschwefligsauren Salze oder durch Zusatz desselben leichter löst, und es bleiben ausser den Schwefelmetallen noch schwefelsaurer Baryt und Strontian *) auf dem Filtrum zurück. Man constatirt die einzelnen Basen im Filtrate und Rückstande auf bekannte Weise.

Ebenso leicht und bequem kann man zur Zersetzung der löslichen Cyanverbindungen das unterschwefligsaure Ammoniak anwenden.

Es ist üblich, die löslichen Doppelcyanverbindungen mit einer Mischung von 3 Theilen schwefelsauren und 1 Theil salpetersauren Ammoniaks zu glühen und so alles Cyan als Cyanammonium zu verflüchtigen, wobei man im Rückstande die Basen als schwefelsaure Salze erhält. Dem entsprechend bleiben beim Erhitzen der Substanz mit unterschwefligsaurem Ammoniak die Basen als Schwefelmetalle und schwefelsaure Salze zurück, während alles Cyan als Ammoniumverbindung fortgeht **).

Man zieht dann 1) die Alkalien, die Magnesia und den schwefelsauren Kalk mit Wasser aus und verfährt auf bekannte Weise.

2) Den Rückstand behandelt man mit Schwefelammonium und zieht die darin löslichen Schwefelmetalle aus, die man in einer Säure fällt.

3) Die zurückgebliebenen Schwefelmetalle löst man in Salpetersäure, wobei schwefelsaurer Baryt und Strontian ungelöst bleiben, indem die schwefligsauren Erden

---

*) Gemengt mit schwefligsauren Erden, wie Rammelsberg (Poggend. Annal. LVI.) gefunden hat.

**) Man kann die quantitative Analyse alkalihaltiger Cyanverbindungen ebenfalls mittelst des unterschwefligsauren Ammoniaks ausführen; durch die Flüchtigkeit der Ammoniakverbindungen entstehen aber leicht Verluste.

zugleich in schwefelsaure verwandelt werden. Man wendet auf Lösung und Rückstand den oben beschriebenen Gang an.

Hierbei ist aber nöthig im Auge zu behalten, dass mit dem Ammoniaksalze sich zugleich Arsenik und Quecksilber verflüchtigen kann, wie das auch bei der Anwendung von schwefelsaurem und salpetersaurem Ammoniak der Fall ist.

13. Anwendung des unterschwefligsauren Natrons zur Analyse in Wasser unlöslicher Substanzen, die in Säuren löslich sind.

Die in Säuren löslichen Verbindungen verhalten sich folgendermassen beim Erhitzen mit unterschwefligsaurem Natron.

Metalloxyde, basische Metalloxydsalze, Metallamide, kohlensaure und schwefligsaure Metalloxyde gehen in Schwefelmetalle über.

Erden und kohlensaure Erden verwandeln sich in schwefelsaure und schwefligsaure oder bleiben zum Theil unzersetzt. Ebenso verwandeln sich schwefligsaure Erden in schwefelsaure oder bleiben zum Theil schwefligsaure.

Chromsaure Salze gehen in Chromoxyd, Schwefelmetall oder in schwefelsaure und schwefligsaure Salze über.

Arseniksaure Verbindungen geben Schwefelarsen.

Phosphorsaure Verbindungen des Baryts, Strontians und Kalks, der Erden und Metalloxyde gehen in schwefelsaure, schwefligsaure und Schwefelmetalle über, während sich phosphorsaures Natron bildet.

Phosphorsaure Ammoniak-Magnesia verliert ihr Ammoniak und das Filtrat giebt bei Zusatz von Ammoniak einen geringen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Oxalsaure und weinsaure Erden und Metalloxyde werden derartig zersetzt, dass die Oxalsäure und Weinsäure zerstört wird, während die Erden in schwefelsaure

und schwefligsaure, die Metalloxyde in Schwefelmetalle übergehen.

Borsaure Erden und Metalloxyde verwandeln sich in schwefelsaure und schwefligsaure Erden und Schwefelmetalle.

Es ergiebt sich also folgender Gang der qualitativen Analyse in Wasser unlöslicher Verbindungen nach dem Behandeln mit unterschwefligsaurem Natron.

1) Man zieht durch Digeriren mit Wasser die in Schwefelnatrium löslichen Schwefelmetalle des Arsens, Antimons und Zinns, so wie, falls keine Phosphorsäure da ist, den schwefelsauren Kalk *) und die schwefelsaure Magnesia aus, fällt die Schwefelmetalle durch Salzsäure, filtrirt und constatirt im Filtrat Kalk und Magnesia auf bekannte Weise.

2) Man löst in Salpetersäure die Schwefelmetalle mit Ausnahme des Quecksilbers; schwefelsaurer Baryt und Strontian, so wie durch Oxydation entstandenes schwefelsaures Bleioxyd bleiben zurück.

3) Den Rückstand behandelt man mit Königswasser und löst darin Schwefelquecksilber, während die schwefelsauren Erdalkalien zurückbleiben, trennbar durch kohlensaures Alkali u. s. w.

4) Die in Salpetersäure gelösten Metalloxyde versetzt man successive mit Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure und fällt so Silber und Blei.

5) Das Filtrat enthält Wismuth, Kupfer, Cadmium, die durch Schwefelammonium fällbaren Metalle und Kalk und Magnesia an Phosphorsäure gebunden. Man schlägt entweder durch Schwefelwasserstoff Wismuth, Kupfer und Cadmium nieder oder constatirt und trennt durch successives Behandeln mit Kali, Ammoniak und kohlensau-

---

*) der sich bekanntlich bei Gegenwart von schwefelsaurem und unterschwefligsaurem Natron, das sich an der Luft aus dem Schwefelnatrium von Neuem bildet, leichter löst. Ist phosphorsaures Natron im Filtrate, so wird sich dasselbe mit dem gelösten schwefelsauren Kalk wieder zum Theil zersetzen.

rem Ammoniak die Metalle, Erden und phosphorsaure Magnesia, wie oben angegeben oder wie es in den Lehrbüchern vorgeschrieben ist.

Bei Befolgung dieses Ganges hat man nicht nöthig, chromsaure und arseniksaure Verbindungen zu reduciren; Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia werden nicht zusammen, wie bei dem gewöhnlichen Gange, niedergeschlagen und lassen sich so leichter constatiren, und man vermeidet wenigstens einmal die Anwendung des Schwefelammoniums. Dahingegen eignet sich selbstverständlich dieser Gang nicht, wenn man es, wie bei Aschenanalysen, nicht mit durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen zu thun hat.

Bemerkung über Vergiftungen durch Kohlendunst *);

von

Demselben.

Durch Bunsen's und Playfair's Untersuchungen der Hohofengase **) ist es bekannt, dass die Steinkohlengichtgase Cyangas enthalten, und zwar in der Höhe des Ofens von $2^3/_4$ Fuss 1,34 Proc. dem Volumen nach, in der Höhe von $12^3/_4$ bis $13^3/_4$ Fuss aber nur Spuren davon; man weiss ferner, dass sich beim Hohofenprocess Cyankalium in bedeutender Menge bildet; es steht endlich durch Wöhler's Versuche fest, dass die rothgelben metallglänzenden Würfel, welche man früher für metallisches Titan hielt, eine Verbindung von Cyantitan mit Stickstofftitan ($TiCy + 3\,Ti^3N$) sind, kurz es ist eine allgemein bekannte Thatsache, dass bei Gegenwart von Kohlenstoff, Stickstoff und Alkali Cyan entsteht.

Man kann daher die tödtliche Wirkung des Dampfes brennender Kohlen in eingeschlossenen Räumen bei

---

*) Siehe die Anmerkung zum vorigen Aufsatz.

**) Vergl. Scherer, Metallurgie.

unvollständiger Ventilation und beim zufälligen Schliessen der Ofenklappe, wenn die Kohlen im Ofen noch glühen, nicht allein der Kohlensäure und dem Kohlenoxyd zuschreiben, sondern muss diese Wirkung mit der Gegenwart von Cyangas beilegen.

An Steinkohlen kann man bei unvollständiger Ventilation das Cyan schon durch seinen eigenthümlichen Geruch erkennen, wenigstens beobachtete ich solchen an einem nicht gut ziehenden, damit geheizten Ofen wiederholt. Daher erklärt sich die so sehr schädliche Wirkung des Dunstes unvollständig brennender Steinkohlen. Wie bekannt, treten bei Braunkohlen- und Torfheizung und am seltensten bei Anwendung von Holz (namentlich Eichenholz) als Brennmaterial nur unter besonders ungünstigen Umständen Todesfälle ein, da die Schlafenden erwachen und überhaupt die Producte der unvollständigen Verbrennung einen starken brenzlichen Geruch verbreiten, wenn auch häufig Kopfweh und Betäubung beim Einathmen solchen Dunstes zu spüren ist.

Es wäre daher im Interesse, Versuche über die Wirkung von Kohlenoxyd und Kohlensäure, die mit gewissen Mengen von Cyangas vermischt sind, anzustellen.

Notiz über schwefelsaures Kobaltoxyd mit 4 Aeq. Wasser;

von

Demselben.

Giesst man eine concentrirte Auflösung von schwefelsaurem Kobaltoxyd allmälig in kleinen Portionen in gewöhnliches Schwefelsäurehydrat, so entsteht bald ein pfirsichblüthrother pulveriger Niederschlag. Man entfernt die darüber stehende weinroth gefärbte Schwefelsäure, in der sich ein Theil des schwefelsauren Kobaltoxyds aufgeschwemmt befindet, durch Decantiren, bringt den Nie-

derschlag auf eine poröse Thonplatte und lässt ihn so lange liegen, bis er sich trocken erweist. Er hat dann obige Zusammensetzung. 0,239 ergaben 0,1615 Glührückstand = 67,57 Procent schwefelsaures Kobaltoxyd und 32,43 Procent Wasser.

0,226 lieferten 0,236 schwefelsauren Baryt mit 35,85 Procent Schwefelsäure und hinterliessen nach Entfernung des Baryts durch Schwefelsäure beim Eindampfen 0,154 schwefelsaures Kobaltoxyd, welche 32,97 Kobaltoxyd entsprechen.

	Gefunden: I.	Gefunden: II.	Berechnet:	
CoO	67,57	32,97	33,04	68,28
SO^3		35,85	35,24	
4 HO	32,43	31,18	31,72	
	100	100	100.	

Das aufgeschwemmte Pulver wurde nicht untersucht.

Palicourea Marcgravii St. Hil., Herva de rato, Rattenkraut;

von

Dr. Th. Peckolt.

Ramulis sub-4-gonis; fol. oblongis acuminatis suppetiolatis; stipulis 3pedis; corolla papillosa-tomentosa. Blüht im Januar bis März.

Sie gehört zu der an wichtigen Pflanzen so reichhaltigen Familie der Rubiaceen, zweiten Untergruppe *Coffeae*, nur hat sie hier in Brasilien noch viele Geschwister, welche sämmtlich die Benennung Rattenkraut haben, in einigen Provinzen mit noch verschiedenen andern Beinamen und alle haben den Ruf als Giftpflanzen, ob mit Recht oder Unrecht, muss noch entschieden werden.

Die *Palicourea noxia* wird vorzugsweise zum Rattentödten benutzt, doch nur in frischem Zustande. Dieselbe

wird fein gestossen und mit Fett, Brei oder sonstiger Speise vermischt. Zuweilen wird nur das frisch gestossene Kraut hingelegt, welches, wie die *Valeriana* für die Katzen, für das Rattengeschlecht eine Anziehungskraft ausübt und zugleich tödtlich wirkt.

Ich untersuchte vorzugsweise die *Palicourea Marcgravii*, weil dieselbe hier in grösserer Menge vorkommt und von den andern *Palicourea*-Arten nur stets wenige Exemplare zu erlangen sind. Dieselbe wird hier fast nie als Rattengift benutzt; in mehren Werken habe ich gelesen, dass man die Früchte mit Fett etc. vermischt und als Gift benutzt, doch habe ich seit 18 Jahren beobachtet, dass dieselben nie angewandt wurden. Die Blätter werden für stark diuretisch gehalten und besonders bei Krankheiten der Thiere benutzt, 1 Scrupel bis eine Drachme zu 6 Unzen Infusion, obwohl man nach meiner Meinung die Dosis ohne Nachtheil verstärken könnte. Die getrockneten Blätter der meisten *Palicourea*-Arten sollen als Gift unwirksam sein und ich bezweifle es selbst von einigen im frischen Zustande. Eine Taube wurde von dem frischen Safte der *Pal. Marcg.* getödtet, dahingegen nahm ein Hund bis zu 1 Unze Saft. Er zeigte sich zwar den ganzen Tag sehr matt, frass nicht und harnte oft und wenig, suchte auch oft Wasser auf, war aber am folgenden Tage wieder ganz munter. Spirituöses Extract bis zu 1 Unze gereicht, zeigte nicht die geringsten toxischen Eigenschaften, so dass ich selbst davon einige Gran versuchte, ohne das geringste Unwohlsein zu spüren, nur war eine vermehrte Harnabsonderung bemerkbar, was aber vielleicht erklärbar ist, wenn wir die chemische Zusammensetzung betrachten.

Da die *Palicourea*-Arten beim Trocknen die toxische Eigenschaft verlieren sollen, so musste meine Hauptaufmerksamkeit hauptsächlich auf ein flüchtiges Princip gerichtet sein und wurden deshalb einige Voruntersuchungen mit der frischen Pflanze von *P. Marg.*, so wie auch von *P. nicotianaefolia* vorgenommen. 16 Kilogrm. der

letzteren frischen Pflanzen mit *Kali causticum* destillirt, ergaben eine flüchtige, neutral reagirende flüssige Substanz, welche nach vollständiger Reinigung 0,147 Grm. wog, von Reseda ähnlichem Geruch war und ein Aldehyd zu sein schien. Einer Taube eingegeben, wirkt dieselbe nicht tödtlich. *Palicourea Marcgravii* lieferte ein ähnliches Resultat. Nach vielfachen anderweitigen Versuchen auf flüchtiger Substanz wandte ich folgende Untersuchungsmethode an, welche zwar Resultate lieferte, aber in Hinsicht der flüchtigen Substanz doch nicht befriedigend genug war, weshalb ich später, bei Erlangung grösserer Menge von Material, wieder darauf zurückkommen werde.

25 Kilogrm. frischer, vor dem Blühen gesammelter Pflanzen der *P. Marcg.* wurden ausgepresst (der Pressrückstand A), der ausgepresste Saft betrug 324 Grm., war dunkelgrün, von widerlichem, narkotischen Geruch, ähnlich als wenn man frische Giftschwämme stösst. Fügt man Schwefelsäure hinzu, so entsteht ein dunkelbraunes Präcipitat; in einer Retorte bis zur Hälfte abdestillirt, roch das Destillat schwammartig, reagirte sauer; mit kohlensaurem Natron neutralisirt, bis auf ein Drittel abgedampft, zwei Drittel dieser Portion mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt, dann das übrige Drittel hinzugefügt und mit Aether geschüttelt, denselben verdunstet, erhielt ich 0,063 Grm. einer gelblich gefärbten, ölartigen, sauer reagirenden Substanz, welche in sehr geringer Menge und in Entfernung von lieblich angenehmen, im concentrirten Zustande und in der Nähe von betäubendem, Schwindel erregenden Geruch war. Einer Taube 1 Tropfen mit einem Platindraht in den Schnabel gebracht, tödtete dieselbe sogleich. Doch war die erhaltene Substanz zu gering, um weitere Versuche damit anzustellen und werde ich suchen, später nähere Mittheilungen darüber machen zu können. Es ist die einzige von allen bei der Analyse erhaltenen Substanzen, welche narkotische Eigenschaften gezeigt hat

und verdiente deshalb bei näherer Aufklärung den Namen Myoctoninsäure.

Der Destillationsrückstand wurde von dem coagulirten Eiweiss, Chlorophyll u. s. w. durch Filtriren getrennt und als Präcipitat B. zur weiteren Untersuchung bei Seite gestellt. Die filtrirte saure Flüssigkeit wurde nach Abstumpfung des grössten Theiles der freien Säure zur Syrupsconsistenz verdampft und mit einem Sechstel seines Volumens starker Kalilauge der Destillation unterworfen. Das Destillat roch schwach ammoniakalisch, unangenehm, zeigte kaum Spuren einer alkalischen Reaction, wurde vorsichtig mit Schwefelsäure neutralisirt, zur Trockne abgedampft und mit Aetherweingeist behandelt. Die erhaltene Lösung wurde zur Trockne abgedampft, in schwach angesäuertem Wasser gelöst, mit Kali versetzt und mit Aether wiederholt geschüttelt. Die ätherische Lösung verdunstet, lieferte nur 1,500 Grm. seidenglänzende Krystallnadeln, welche in Alkohol und Aether leicht löslich waren. Mit Säuren verbindet es sich zu Salzen, wo das schwefelsaure Salz glänzende Krystallplatten und das salpetersaure Salz lange Krystallnadeln bildet. Einer Taube von der Lösung gegeben, wirkte nicht tödtlich, und nenne ich es vorläufig Palicourin.

Das Präcipitat B. aus dem Safte wurde mit absolutem Alkohol digerirt, um noch wirksame Substanzen von Chlorophyll und Eiweiss zu trennen. Die alkoholische Lösung destillirt, ergab als Rückstand 5 Grm. eines hellbraunen Harzes, welches keine narkotische Wirkung auf den thierischen Organismus ausübte.

Der Pressrückstand A. wurde mit Alkohol von 0,900 digerirt, so lange sich derselbe noch färbte, ausgepresst, destillirt, der Rückstand der Destillation mit Wasser behandelt, das Harz durch Filtriren getrennt, die wässerige Lösung mit neutralem Bleiacetat versetzt, vom Präcipitat getrennt und dreibasisches Bleiacetat so lange hinzugefügt, als noch Präcipitat entstand; die von demselben getrennte Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff-

gas zersetzt, filtrirt und bis zur Syrupsconsistenz abgedampft und an einen kühlen Ort gestellt, hatte sich eine Menge Krystalle abgeschieden, welche 10 Grm. betrugen und sich als salpetersaures Kali auswiesen. Die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit wurde mit absolutem Alkohol geschüttelt, nachdem sich die Flüssigkeit geklärt, der in Alkohol unlösliche Bodensatz, welcher 4 Grm. betrug und aus Chlorkalium, Dextrin und brauner geschmackloser Substanz bestand, getrennt, die alkoholische Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, der entstandene Bodensatz wieder getrennt, welcher nach der Verdunstung 150 Grm. betrug und aus 1,550 Grm. salpetersaurem Kali und 148,450 Grm. zuckerhaltigem Extract bestand. Nachdem die ätherische Lösung verdunstet, wurden nur Spuren von Krystallnadeln bemerkbar, der Rest bestand aus 10 Grammen einer braunen, hygroskopischen, stark bitter schmeckenden Substanz, welche in Wasser, Alkohol und Aetherweingeist löslich war; durch Tanninlösung entsteht Fällung und führe ich dieselbe vorläufig als Palicourea-Bitterstoff an; derselbe ist nicht giftig. Das durch neutrales Bleiacetat hervorgebrachte Präcipitat wurde mit Alkohol von 0,867 digerirt, vom Unlöslichen getrennt, die alkoholische Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff zersetzt; der Alkohol theilweise abdestillirt und verdunstet lieferte 1,850 Grm. Krystallnadeln, welche durch Erhitzen sich vollständig verflüchtigten und sich weiter unten als die Palicoureasäure ausweisen. Der in Alkohol unlösliche Theil des neutralen Bleipräcipitats wurde ebenfalls mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, zur dünnen Extractconsistenz abgedampft und in die Kälte gestellt; nach einiger Zeit hatte sich ein Conglomerat von Krystallen gebildet, dieselben getrennt, durch schwaches Waschen mit kaltem Wasser von der anhängenden färbenden Substanz zu befreien gesucht und getrocknet. Die Mutterlauge der Krystalle, so wie die Abwaschflüssigkeit abgedampft, lieferte 30 Grm. harzartige Substanz, 34 Grm. Dextrin, anorganische, weinsteinsaure und äpfelsaure Salze, so wie

5 Grm. palicursauren Kalk, 45 Grm. einer in Wasser und Alkohol löslichen, unangenehm schmeckenden Substanz, welche durch Tanninlösung aus der wässerigen Lösung gefällt war und keine narkotischen Wirkungen ausübte, und Gerbsäure. Die trocknen, oben erhaltenen Krystalle bildeten ein braunes Pulver, von welchem man nur durch die Loupe die krystallinische Beschaffenheit bemerken kann, in kaltem und siedendem Wasser unlöslöslich, in Aether schwer löslich, dahingegen leicht löslich in absolutem Alkohol, weshalb die ganze Portion darin gelöst, filtrirt und krystallisirt wurde, welche Arbeit sehr oft wiederholt werden musste, um nur stets schwach bräunlich gefärbte Krystallplatten zu erhalten. Am besten gelang noch die Reinigung, wenn die durch Alkohol gereinigten Krystalle getrocknet, fein gerieben und wiederholt mit Aether behandelt, der Aether abdestillirt, der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst und verdunstet wurde. Auf diese Weise wurden die Krystalle fast farblos erhalten und wogen 4,150 Grm. Diese bestanden ebenfalls, wie die aus der alkoholischen Lösung des Bleipräcipitats erhaltenen Krystalle, aus Palicureasäure. Bei einer andern Arbeit wurde das Bleipräcipitat mit absolutem Alkohol wiederholt digerirt, wobei sämmtliche Säuren aus dem in Alkohol unlöslichen Präcipitat entfernt und nicht so viele Mühe durch Reinigen der Krystalle verursacht wurde. Noch billiger ist die Bereitung durch Sublimation, indem das neutrale Bleipräcipitat mit Wasser angerührt, zersetzt, zur Krystallisation abgedampft, die unreinen Krystalle getrennt und getrocknet und wie Benzoësäure sublimirt werden. Das Weitere hierüber bei Palicureasäure.

Der durch dreibasisches Bleiacetat hervorgebrachte Niederschlag wurde auf gleiche Weise behandelt, wie das vorhergehende Präcipität und erhielt ich von der alkoholischen Lösung noch 4,380 Grm. eines Kalisalzes, ferner 0,680 Grm. eines gelben Farbestoffes, welcher nur in Alkalien löslich war. Aus dem in Alkohol unlöslichen

Theile wurden 19,650 Grm. Gerbsäure, 15,940 Grm. Dextrin und 5,436 Grm. Kalksalz ausgeschieden.

Die Gerbsäure wurde gereinigt, indem die zur Syrupsconsistenz abgedampfte Flüssigkeit mit Alkohol von 0,813 wiederholt geschüttelt, die alkoholische Lösung destillirt, der Rückstand in Wasser gelöst, nochmals mit Bleiacetat behandelt, zersetzt, zur Syrupsconsistenz abgedampft, mit Alkohol gelöst, destillirt und über Chlorcalcium getrocknet wurde.

Palicureagerbsäure bildet ein gelbliches Pulver, stark hygroskopisch; in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich. Die wässerige Lösung reagirt sauer und verhält sich gegen Reagentien wie folgt: Mit Ammoniak bräunt sich die Lösung an der Luft, fast grünlich scheinend; mit Barytwasser wird der grüne Schein stärker entwickelt, mit Eisenchlorid entsteht dunkelgrüne Färbung, mit salpetersaurem Silberoxyd fällt sogleich jeder Tropfen der Silberlösung mit grünlichschwarzer Farbe zu Boden; Leimlösung bewirkt starke Fällung; schwefelsaures Chinin wird in hellgelben Flocken gefällt. Brechweinstein und Kalkwasser geben keine Reaction. Die Säure ist in vieler Hinsicht identisch mit der Kaffeegerbsäure.

Palicureasäure. Dieselbe wird dargestellt, wie schon vorher bemerkt; doch erhält man sie durch Sublimation am reinsten; sie bildet dann sternförmig gruppirte, blendend weisse Krystallnadeln; sie ist geruchlos, von stark saurem Geschmack und verflüchtigt sich natürlich vollständig durch Erhitzung. In kaltem und siedendem Wasser ist sie unlöslich, in absolutem Alkohol löslich, in Aether schwer löslich, in ammoniakalischem Wasser leicht löslich und liefert durch Verdunstung glänzende Krystallschuppen; aus kohlensauren Salzen wird die Kohlensäure unter starkem Aufbrausen entbunden. Das Natronsalz bildet feine Krystallplatten in Wasser und Alkohol löslich. Salpetersaures Silberoxyd verursacht in der Säurelösung ein weisses Präcipitat, welches sich in Ammoniak

7*

löst; Eisenchlorid ein dunkel-zimmtfarbenes Präcipitat, in Säuren löslich und später ein weisses Präcipitat ausscheidend. Das Kalksalz bildet prismatische glänzende Krystalle, welche in heissem Wasser und Alkohol löslich sind. Durch Säuren wird die Palicureasäure nicht aus der Lösung gefällt, so dass man sie wie die Benzoësäure erhalten könnte.

Der Harzrückstand B. betrug 11 Grm. und bestand aus 4 Grm. Chlorophyll, welches als schöner grüner Farbstoff benutzt werden könnte, und 7 Grm. Harz.

100 Grm. des von den verschiedenen Analysen gesammelten Harzes bestanden aus 19,047 Grm. α-Harz und 80,953 Grm. β-Harz. α-Harz ist ein Weichharz von der Consistenz eines dickflüssigen Oeles, von dunkelgrüner Farbe, Zeug und Haut färbend und sehr fest haftend, reagirt neutral; erhitzt verbrennt es mit starker Flamme und schwach theerartigem Geruch zu einem sehr geringen Kohlenrückstand. Es löst sich in Alkalien sehr schwer, doch in concentrirter Ammoniakflüssigkeit sehr leicht, eine grüne Lösung gebend und wird durch Säuren als dunkelgrünes Fluidum wieder ausgeschieden. In Aether, Chloroform und Alkohol von 0,867 an ist es löslich, letztere Lösung ist schön grasgrün. Mit Wasser wird kein Hydrat aus der Lösung abgeschieden, bleibt suspendirt und bildet eine grünliche Flüssigkeit; Eisenchlorid hinzugefügt, verursacht keine Farbenveränderung, doch gelatinirt die Lösung nach einiger Zeit. Bleiacetat und Kupferacetat verursachen Präcipitate. Ammoniak zur spirituösen Lösung hinzugefügt, macht dieselbe ein wenig dickflüssiger. Dieses Harz hat sehr viel Annäherndes mit den ätherischen Harzen der Kaffeeblätter.

Das β-Harz ist dunkelbraun, zähe, in warmem Wasser erweichend und klebend; erhitzt verbrennt es mit schwacher Flamme und unangenehmem Geruch zu einer compacten Kohle. In Alkalien ist es leicht löslich und wird durch Säuren in hellgelben Flocken gefällt. In gewöhnlichem Spiritus ist es schon löslich, die Lösung

reagirt sauer. In Aether und Chloroform ist es unlöslich. Die spirituöse Lösung scheidet durch Wasser nach längerer Zeit ein gelbes Hydrat ab. Mit Bleiacetat entsteht gelbes und mit Kupferacetat grünes Präcipitat. Ammoniak verursacht ein schwaches Gelatiniren der Lösung. Eisenchlorid giebt keine Reaction, Silbernitrat krystallähnliche Fällung.

Trocknes Kraut von *Palicurea Marcgravii* wurde mit Säuren und ein anderer Theil mit Kalilauge destillirt, enthielt aber keine flüchtigen Producte.

1375 Grm. trocknes Kraut mit Spiritus von 0,900° sp. Gew. digerirt, ausgepresst, destillirt, den Rückstand mit destillirtem Wasser aufgenommen, vom Harz durch Filtration getrennt, mit neutralem Bleiacetat und die vom Präcipitat getrennte Flüssigkeit mit dreibasischem Bleiacetat, die filtrirte Flüssigkeit zersetzt, bis zur Syrupsconsistenz abgedampft und der Kälte ausgesetzt, lieferte 12,700 Grm. reine Krystalle, welche sich als salpetersaures Kali auswiesen. Die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit wurde mit absolutem Alkohol behandelt, die alkoholische Flüssigkeit ergab kein Präcipitat und wurde mit absolutem Aether geschüttelt, die in Aether unlöslichen Substanzen betrugen 30,700 Grm. und bestanden theilweise aus Glucose und einer in Wasser und Alkohol löslichen braunen Substanz, so wie noch Spuren von Harz; die ätherische Flüssigkeit verdunstet, ergab keine Krystalle, sondern eine tabackartig riechende Substanz; wird aber die ätherische Flüssigkeit unter der Luftpumpe über Chlorcalcium verdunstet, dann erhält man feine seidenglänzende Krystallnadeln, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen und an Gewicht 0,080 Gramm betrugen. Durch Erhitzen wird diese Substanz vollständig flüchtig und scheint das essigsaure Palicurin zu sein. Curcumapapier wird leicht gebräunt. Mit Platinchlorid behandelt entsteht ein hellgelbes Präcipitat.

Das durch neutrales Bleiacetat hervorgebrachte Präcipitat zersetzt und zur Syrupsconsistenz abgedampft, lie-

ferte keine Krystalle; mit absolutem Alkohol behandelt, blieb 0,248 Grm. Rückstand, Dextrin und palicursaurer Kalk. Die alkoholische Flüssigkeit wiederholt mit Aether behandelt, ergab 0,703 Grm. Rückstand, welcher nur aus Gerbsäure und Spuren von Weinsteinsäure bestand. Die ätherische Flüssigkeit verdunstet, ergab keine Krystallisation, sondern 1,200 Grm. eines bräunlichen, sehr unangenehm schmeckenden Extracts, woraus aber durch Sublimation 0,891 Grm. Palicursäure erhalten wurden. Das durch dreibasisches Bleiacetat hervorgebrachte Präcipitat ergab 3,800 Grm. Chlorkalium und noch 0,010 Grammen durch Sublimation erhaltene Palicursäure.

Ich halte die Analyse noch für sehr unvollständig; es müssten wenigstens 100 Kilogrm. des frischen Krautes in Arbeit genommen werden, um etwas befriedigende Resultate in Betreff der flüchtigen Producte zu erhalten. Doch ist die Erlangung dieser Quantität sehr schwierig und kann auch nicht aus der Ferne transportirt werden, da es mir Versuche gezeigt haben, dass die Resultate ganz verschieden sind, ich muss daher auf einen günstigen Zeitpunct warten, ob der Wunsch realisirt werden kann. Besser wird es mir noch gelingen, die Säure in grösseren Quantitäten darzustellen, um ihr durch die Elementaranalyse den richtigen Platz anzuweisen.

Ueber die Darstellung des Hyoscyamins;

von

Prof. Dr. H. Ludwig

in Jena.

Nach der umständlichen Methode von P. L. Geiger (*siehe dessen Handbuch der Pharmacie, I. Bd. 5. Aufl. neu bearb. v. D. J. Liebig 1843, S. 1203*) erhält man, wie Geiger selbst gesteht, öfter nur höchst unbedeutende Ausbeute an Hyoscyamin. Da bei diesem Verfahren das Alkaloid wiederholt und längere Zeit mit Schwefelsäure, Aetzkalk, kohlensaurem Kali, Blutlaugenkohle etc. behan-

delt wird, so leidet es keinen Zweifel, dass dabei ein grosser Theil desselben in Folge dieser Behandlung umgewandelt wird und zum wenigsten seine Krystallisirbarkeit verliert. Ich habe nun durch einen meiner Herren Institutsmitglieder, Stud. pharmac. Friedrich Kemper aus Osnabrück, Versuche anstellen lassen, um nach einer weniger umständlichen Methode Hyoscyamin zu gewinnen. Zunächst aus dem Bilsenkraute, dann aus dem Bilsensamen.

2 Pfd. trocknes Bilsenkraut wurden mit Weingeist von 85 Vol.-Proc. ausgezogen, von dem klaren sauer reagirenden Auszuge der Weingeist zu $^2/_3$ abdestillirt, der Rückstand mit Wasser vermischt im Wasserbade bis zur Entfernung des Weingeistes erhitzt, darauf erkalten gelassen und durch ein mit Wasser benetztes Filter filtrirt. In dem klaren Filtrate (welches wenige Unzen betrug) wurden 10 Grm. Aetzkali, vorher in wenig Wasser gemischt, gegeben, wonach sich alsbald ein starker methylaminähnlicher Geruch an dem Gemisch bemerklich machte. Dasselbe wurde mit 60 Grm. Chloroform tüchtig durchgeschüttelt, dieses mittelst des Scheidetrichters entfernt und das Gemisch noch einmal mit 60 Grm. Chloroform ebenso behandelt. Das Chloroform von beiden Auszügen wurde bis auf eine Kleinigkeit im Wasserbade abdestillirt und der Rückstand aus der Retorte in eine Porcellanschale gegeben. Da derselbe keine Krystalle lieferte, wurde er mit etwas Salzsäure aufgenommen und der ungelöst bleibende ölig-harzige Rückstand nochmals mit etwas Salzsäure ausgezogen. Das Filtrat wurde mit überschüssigem Aetzkali und Chloroform behandelt, um das reine Alkaloid in letzterem aufzunehmen. Das getrennte alkaloidhaltige Chloroform wurde mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, um demselben das Alkaloid zu entziehen und die vom Chloroform geschiedene salzsaure Lösung im Wasserbade concentrirt. Der erhaltene syrupartige Rückstand schied keine Krystalle aus. Mit Wasser aufgenommen gab derselbe Fällungen mit Platin-

chlorid (flockigen Niederschlag), Goldchlorid (starken zähen Niederschlag) und Jodwasser (nach längerm Stehen dunkle Fällung).

Dieser Syrup wurde abermals mit Kalilauge und Chloroform geschüttelt; das getrennte alkaloidhaltige Chloroform hinterliess beim Verdunsten einen zähen Rückstand, der ungemein brennend und hintennach bitter schmeckte. Dieser wurde mit Aether extrahirt, worin er sich nur theilweise löste; das darin Unlösliche wurde in Chloroform aufgenommen. Beide Lösungen wurden getrennt von einander bei Handwärme verdunstet.

Der Rückstand der Aetherlösung bildete hellbraune Tröpfchen von stechendem und bitterem Geschmack und nicotinartigem Geruch. Die wässerige Lösung bläuete geröthetes Lackmuspapier und gab mit $CluCl^3$, HyCl, Gerbsäure, Pikrinsalpetersäure und Jodwasser starke Niederschläge.

Der Rückstand der Chloroformlösung hatte keinen Geruch, schmeckte viel bitterer als das vorige Alkaloid, gab aber ähnliche Fällungen wie diese.

Weitere Versuche anzustellen verhinderte die geringe Menge des erhaltenen Alkaloids.

Die von der Gewinnung der genannten Alkaloide herrührende alkalische Flüssigkeit, welche mit Chloroform ausgeschüttelt worden war, wurde abdestillirt, das Destillat mit Salzsäure angesäuert und im Wasserbade eingedampft. Es hinterblieb ein nach Methylamin riechender Salzrückstand. Dieser wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen und aus der durch das Eindampfen des Auszuges erhaltenen rückständigen Flüssigkeit durch Platinchlorid die darin enthaltenen flüchtigen Basen gefällt. Der gut getrocknete gelbe Niederschlag wog 0,257 Grammen und hinterliess 0,109 Grm. metallisches Platin beim Glühen = 42,41 Proc. Platin. Das salzsaure Methylaminplatinchlorid $C^2H^3, H^2N, HCl + PtCl^2$ verlangt 41,7 Proc. Platin, (während Platinsalmiak $H^4NCl, PtCl^2$ 44,3 Proc. Pt liefert).

Da das Bilsenkraut kein krystallisirendes Hyoscyamin gegeben hatte, so wurde ein Versuch mit Bilsensamen angestellt.

2 Pfund *Sem. Hyoscyami* wurden mit 85proc. Weingeist ausgezogen und von dem Auszuge etwa $^3/_4$ des Weingeistes abdestillirt. Der sauer reagirende Retorteninhalt, welcher sich in zwei Schichten getheilt hatte, wurde dann in einem Glase 4mal nach einander mit destillirtem Wasser längere Zeit geschüttelt und jedesmal die in der Ruhe sich trennende wässerige Schicht von der ölig-harzigen Schicht getrennt. Die wässerigen Auszüge wurden auf etwa 4 Unzen eingedampft, durch ein mit Wasser benetztes Filter filtrirt, das Filtrat mit concentrirter Kalilauge (aus 10 Grm. Aetzkali bereitet) vermischt und 3mal nach einander mit Chloroform tüchtig ausgeschüttelt. Nach dem Trennen wurde das alkaloidhaltige Chloroform im Wasserbade bis auf einen kleinen Rückstand abdestillirt, welcher dann in ein Porcellanschälchen gegossen und bei der Wärme der Hand völlig verdunstet wurde. Es blieb ein nur schwach gelbgefärbtes, stark nach Taback riechendes Alkaloid zurück, an Gewicht 0,7 Grm. betragend. Eine wässerige Lösung desselben gab mit Gerbsäure einen starken, flockigen Niederschlag, mit Goldchlorid eine gelblich-weisse Fällung, mit Jodwasser eine kermesrothe und mit Quecksilbersublimat einen weissen Niederschlag. Durch Platinchlorid trat keine Veränderung ein. Das Alkaloid hatte einen sehr scharfen und bitteren Geschmack. Es wurde in salzsäurehaltigem Wasser gelöst und nach dem Verdampfen zur Consistenz eines Syrups dieser der Ruhe überlassen; dabei konnte keine Krystallisation bemerkt werden. Eine Probe des salzsauren Salzes zu molybdänsaurem Ammoniak, welches zwar mit etwas HCl angesäuert war, gegeben, erzeugte einen dicken weissen Niederschlag. Auch durch Aetzkalilauge wurde die concentrirte salzsaure Lösung des Alkaloids gefällt.

Die noch übrige Lösung wurde mit concentrirter

Aetzkalilauge versetzt und dann mehre Male nach einander mit neuem Chloroform ausgeschüttelt. Das Chloroform hinterliess beim Verdunsten das Alkaloid, welches jedoch immer noch keine Krystalle geben wollte, sondern als zähe, wachsartige (beinahe farblose Masse) hinterblieb.

Eine Probe derselben zeigte sich unzersetzt destillirbar und das Destillat zeigte dieselben Reactionen wie vorher. Das Alkaloid wurde jetzt in Benzol gelöst und die Lösung unter einer Glasglocke der langsamen Verdunstung überlassen. Schon nach 12 Stunden hatten sich schöne weisse Krystallnadeln von Hyoscyamin gebildet, deren Lösung alle von Geiger angegebenen chemischen Reactionen dieser Basis zeigte. Auch die stark pupillenerweiternden Eigenschaften konnten an diesem Hyoscyamin beobachtet werden und hatte Herr Professor Czermack hier die Güte, dieselben zu constatiren.

Aus dem Bilsensamen wurde neben dem Hyoscyamin auch eine beträchtliche Menge fetten Oeles und eines guttigelben stickstoffhaltigen Farbharzes gewonnen. Letzteres wurde mechanisch vom fetten Oele getrennt und mit wässeriger Salzsäure ausgezogen, welche keine Basis daraus aufnahm. Nach gutem Auswaschen mit Wasser bis zur Entfernung aller HCl wurde das Harz in Weingeist gelöst. Nach eintägigem Stehen an einem warmen Orte hatte sich ein Theil dieses Harzes wieder abgeschieden. Der Rest wurde durch Abdunsten der Mutterlauge erhalten. Dieses Harz bildet zerrieben ein chromgelbes Pulver, das sich in Alkalien zu feurig gelbrother Flüssigkeit löst. Seine alkoholische Lösung reagirt sauer und giebt mit weingeistigen Lösungen von Bleizucker, essigsaurem Kupferoxyd, Silbersalpeter und Sublimat Fällungen. Keine Niederschläge mit $PtCl^2$ und Gerbsäure. Mit HO, SO^3 angerieben, änderte das Harz seine Farbe nicht; auf Zusatz von NO^5 zum schwefelsauren Gemisch trat starkes Schäumen und rothbraune Färbung ein. In Aether löst sich dieses Farbharz völlig auf. Eine Stickstoffbestimmung durchGlühen von 0,5 Grm.

gelbem Hyoscyamusharz mit Natronkalk gab 0,273 Grm. Platinsalmiak (= 3,42 Proc. Stickstoff) und daraus 0,123 Grammen Platin (= 3,48 Proc. Stickstoff).

Das basische gelbe Berberin hat 4,18 Proc. Stickstoff. Ausser der Farbe hat letzteres nichts als diesen geringen Stickstoffgehalt mit unserem gelben Hyoscyamusharz gemein. Diese Versuche wurden im Wintersemester 18⁶⁵/₆₆ angestellt.

Director Fr. Lampe's Kräuter-Elixir.

Dieses angeblich erprobte und anerkannt sichere Mittel gegen Krampfzustände jeder Art, insbesondere Magenbeschwerden, Indigestion, Magenkrampf, Cholera-Anfälle, Diarrhöe, Koliken, Brechruhr, Schwindel, Blähungen, Vapeurs, Kopfschmerzen, Asthma, Rheumatismus, Epilepsie u. s. w. dürfte eine Art von *Boonecamp of Maagbitter* und nach folgender Vorschrift anzufertigen sein. (Inhalt der Flasche circa 15 Unzen, Preis 20 Sgr.)

Rec. Fruct. Aurant. immaturi conc. ℥ß
Rad. Calami conc. ʒj gr. xv
Rad. Gentianae rubr. conc.
Cort. Cascarillae conc. ana ʒj
Rad. Curcumae conc. ʒß
Rad. Rhei conc. gr. xv
Sacch. tost. ℈ß vel q. s.
Spir. Vini rectificatissimi ℥jjß
Aquae fontis ℥vß.

Digere per tres dies in vase clauso, saepe agitando, tum exprime et filtra. Sit coloris subflavo fusci, pond. specif. 0,750—0,800.

H. Ihlo.

II. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Ueber Semina Wrightiae antidysentericae, ein neues Narcoticum *).

Ein Beitrag zur Pharmakodynamik der Apocyneen, von Privatdocent

Dr. Theodor Husemann
in Göttingen.

Der Liberalität der Herren Gehe und Co. in Dresden verdanke ich das Material zu einer toxikologischen Versuchsreihe mit einem aus Ostindien über England eingeführten, als *Semina Indageer* bezeichneten und von *Wrightia antidysenterica R. Br.* (*Nerium antidysentericum L.*) abgeleiteten Samen **). Es ist derselbe identisch mit dem von Dr. Flückiger in Bern mikroskopisch untersuchten und in der Schweizer. Wochenschrift für Pharmacie (1865, No. 25) ausführlich beschriebenen, aus derselben Quelle stammenden Samen und wahrscheinlich auch mit demjenigen, aus welchem J. Stenhouse (*Pharm. Journ. and Transact. II. Ser. Vol. V. No. 10. Febr. 1864.*

*) Im Separatabdruck vom Herrn Verfasser eingesandt.

**) Die erste Probe des Samens erhielt ich im April d. J. von den Herren Bengen u. Co. in Hannover mit dem Bemerken, dass derselbe ein dem Strychnin ähnliches Alkaloid enthalten solle. Meine damit angestellten Versuche belehrten mich bald, dass die Wirkung der Samen dem Strychnin nicht entspreche, wohl aber eine genaue toxikologische Untersuchung nöthig mache. Herr Prof. Phoebus in Giessen hatte die Güte, mich darauf aufmerksam zu machen, dass die Samen durch die Herren Gehe u. Co. in Deutschland eingeführt seien und waren letztere so freundlich, mir zur toxikologischen Prüfung eine ansehnliche Quantität zur Disposition zu stellen.

pag. 493) ein neues Alkaloid, von ihm Wrightin genannt, darstellte. Da die Verhältnisse dieses Alkaloides auch trotz eines späteren Artikels in dem letztgenannten Journale (Vol. VI. No. 8. Febr. 1865, p. 432), in welchem R. Haines, Prof. der Materia medica an Grants College in Bombay, die Priorität der Entdeckung sich vindicirt, noch sehr wenig aufgeklärt sind — indem weder Stenhouse noch Haines ihre Alkaloide in krystallisirtem Zustande erhielten, auch Haines das seinige nicht aus dem Samen, sondern aus der Rinde von *Wrightia antidysenterica* gewann, endlich die Löslichkeitsverhältnisse in beiden Angaben nicht völlig übereinstimmen *) — so müssen wir bedauern, dass unser Mate-

*) Ueber die Darstellung des Alkaloids, für welches wir im Einklange mit Herrn Dr. Flückiger den Namen Conessin, welchen Haines vorschlägt, adoptiren möchten, da Wrightin für nicht britische Augen, Ohren und Zungen in gleicher Weise beleidigend scheint, bemerkt J. Stenhouse: Die Samen enthalten viel Fett und sind daher schwer zu zerkleinern. (Soll wohl richtiger heissen: zu stossen; ich habe sie immer mittelst einer Kaffeemühle ohne Mühe zu sehr feinem Pulver verarbeitet. H.) Sie wurden gestossen und in einem Verdrängungsapparate mittelst Schwefelkohlenstoff von dem fetten Oele befreit, letzterer verjagt und der Rückstand mit Weingeist ausgekocht. Das nach dem Verdunsten des Weingeistes erhaltene Extract gab mit verdünnter Salzsäure eine klare Lösung, worin bei gehöriger Concentration unter dunkelgrüner Färbung durch Ammoniak und kohlensaures Natron ein flockiger Niederschlag entstand. Mit Natronkalk verbrannt, giebt dieser alkalische Dämpfe und ein kalisches Oel aus, welches beim Erkalten erstarrt. Der Niederschlag, das Alkaloid, ist in Aether und Schwefelkohlenstoff unlöslich, in Wasser und kochendem Weingeist löslich; krystallisirt konnte es nicht erhalten werden. Die Lösungen desselben in Säuren geben nur harzartige Salze, welche, wie die Base einen ausserordentlich anhaltenden bittern Geschmack haben. Tannin fällt essigsaures, nicht aber salzsaures Conessin. Starke Salpetersäure oxydirt das Alkaloid zu Oxalsäure ohne Bildung von Pikrinsäure. Platinchlorid und Goldchlorid erzeugen in salzsaurem Conessin gelbe, unkrystallinische, Sublimat reichliche weisse flockige Fällung. — Haines gebührt die Priorität der Entdeckung eines in *Wrightia* enthaltenen Alkaloids ohne Zweifel. Er theilte schon im October 1858 in

rial zur Darstellung genügender Mengen des Alkaloids nicht ausreichend erachtet werden konnte und dass unsere Untersuchung sich auf die toxikologische Untersuchung der Samen selbst und daraus dargestellter Extracte beschränken musste.

---

den Verhandlungen der physikalisch-medicinischen Gesellschaft die Entdeckung eines neuen Alkaloids aus der Inda-Rinde der Bazare (Rinde von *Wrightia antidysenterica*) mit, welches er damals Nereïn nannte, jetzt mit dem Namen Conessin belegt. Er beschreibt die Base als unkrystallisirbar, sehr scharf bitter schmeckend, löslich in Alkohol, Aether und Chloroform, nicht in Wasser. Es soll nur zu etwa 1 per Mille in der Rinde vorhanden sein und vermuthet Haines, dass die Samen mehr davon enthalten. Zur Darstellung desselben wurde die Rinde grob gepulvert, mit sehr verdünnter Salzsäure ausgezogen, das Filtrat mit Ammoniak gefällt und der Niederschlag mit Weingeist erschöpft, nach Verdampfen des letzteren der syrupartige Rückstand aus Bleizucker und etwas Ammoniak zur Trockne verdampft und mit Aether behandelt. Die ätherische Lösung gab einen braungelben harzartigen, durchaus unkrystallisirbaren Rückstand von äusserst bitterem und kratzendem Geschmack. Er erweicht bei 71^0 C., schmilzt unter 100^0 und zersetzt sich in höherer Temperatur. Die salzsaure Lösung des Conessins giebt mit Platinchlorid einen flockig gelben, nicht krystallisirenden Niederschlag, worin Haines 24,06 — 25,06 Platin fand. Die Elementaranalyse führte Haines zu der vorläufigen Formel $C^{24}H^{22}NO$. — Ueber weitere chemische Verhältnisse der *Sem. Indageer* sind die mikrochemischen Mittheilungen von Flückiger a. o. a. O. noch von Belang. Nach Flückiger besteht die Samenhaut aus einer äusseren Schicht sackartiger, radial sehr lockerer bräunlicher Zellen mit dünnen gestreiften Wänden und spärlich körnig wolkigem Inhalt und aus einer inneren, aus kleinzelligem, zartem, tangential gestrecktem Gewebe ohne Inhalt gebauten Schicht. Der Hauptinhalt der äusseren Schichtzellen sind grosse, ausgezeichnet schön ausgebildete Kalkoxalat-Krystalle des monoklinischen Systems, welche in grosser Menge abgelagert sind und leicht isolirt werden können. Ausserdem zeigt die auf Zusatz von Eisenlösung eintretende Schwärzung das Vorhandensein von Gerbsäure an. Jod scheint da und dort ein Amylumkörnchen anzudeuten. Das dickwandige Parenchym des Eiweisses strotzt von Oeltropfen. Der Embryo enthält ziemlich zahlzeiche Krystalldrusen, nicht einzelne Krystalle, von Kalkoxalat. Jod färbt den Inhalt des Samengewebes nur braun, Eisenlösung bewirkt einen sehr schwachen grünlichen Ton.

Der Name *Indageer* ist zweifelsohne corrumpirt aus dem Hindostanischen Worte *Inderjow* oder *Indurjuo* *), mit welchen nach Dan. Hanbury und O'Shangnessy die arabisch *lissan al asafir* (Vogelzunge) genannten Wrightia-Samen belegt werden (Mittheilungen von Hanbury an Stenhouse a. o. a. O.; O'Shangnessy im Bengal Dispensatory [Calcutta 1841] p. 446).

Ausser den Samen von *Wrightia antidysenterica* werden übrigens nach O'Shangnessy auch noch diejenigen anderer Apocyneen als *Indurjuo* bezeichnet und macht man in Indien einen Unterschied zwischen *Indurjuo shereen* (*sherin*) = milde, den Samen der *Wrightia*, und *Indurjuo tulkh* = bittere, den Samen von *Holarrhena pubescens Donavan* (*Echites pubescens Bush.*) und *H. dysenterica* (*Echites antidysentericus Roth*). Die auffallende Bitterkeit unserer Samen könnte zu der Ansicht leiten, dass wir es mit den letzteren zu thun hätten; indessen wird auch von O'Shangnessy selbst hervorgehoben, dass die Wrightia-Samen einen intensiv bitteren Geschmack besitzen und die von J. Stenhouse untersuchten, intensiv bitteren Samen sind von einem der besten Kenner ostasiatischer Droguen, von Hanbury, als von der *Wrightia* herrührend, bestimmt worden. Es ist daher auf das Hindostanische Beiwort kein besonderes Gewicht zu legen. Ich habe im Anfange meiner Untersuchung vor Allem deshalb an der Identität meiner Samen mit denen von *Wr. antidysenterica* Zweifel gehabt, weil alle Botaniker der Gattung *Wrightia* einen schopfigen Samen beilegen und meine *Semina Indurjuo* nicht die Spur von einem Schopfe darbieten. Dieser Mangel würde aber auch in gleicher Weise die Gattung *Echites* als Mutterpflanze ausschliessen. Es ist aber das angeführte Moment

---

*) *Inderjow* soll nach Prof. Sprenger in Bern, zufolge Flückiger's Mittheilung, Gerste des Gottes Indra bedeuten. Der Name Vogelzunge kennzeichnet sehr gut die eigenthümliche Farbe des Samens, wie auch Flückiger hervorhebt.

wohl nur von sehr untergeordneter Bedeutung, da unsere *Semina Indurjuo* auffallend frei von fremden Beimengungen sind, was sich nur dadurch erklären lässt, dass dieselben wiederholten Reinigungsprocessen durch Sieben u. s. w. unterworfen wurden, wobei der leichtere Schopf natürlich auf und davon ging. Ich hatte gehofft, die Frage durch Aussäen zu entscheiden; indessen sind die Anfangs Mai im hiesigen botanischen Garten ausgesäeten Samen bis heute (Anf. August) nicht aufgegangen. Ich halte mich indessen aus folgenden Gründen für berechtigt, die von mir experimentell geprüften Samen als von *Wrightia antidysenterica* abstammend zu bezeichnen:

1) Die Samen*) gleichen an Form und Farbe vollständig denen anderer Angehörigen der Gattung *Wrightia*, namentlich der von Wight abgebildeten *Wr. coccinea Don.* und *Wr. tomentosa Röm. et Schulte* (R. Wight, Icon. plantar. Ind. oriental. Vol. II. 443. 444. Madras 1843; weniger dem nach Wight's Abbildungen viel kleineren Samen von *Wrightia tinctoria.* Ich habe die Farbe namentlich auch an unreifen Samen der *Wrightia tomentosa* von einem im Herbarium des Herrn Hofrath Griesebach befindlichen Exemplare ganz gleich gefunden**).

---

*) Flückiger (a. o. a. O.) nennt die Form der Samen mit Recht charakteristisch und die arabische Vergleichung mit einer Vogelzunge höchst treffend. Ich gebe hier seine auf Form und Farbe bezüglichen Angaben, denen ich Nichts hinzuzufügen habe, wieder: Sie sind länglich-lanzettlich, 10—15 Millimeter lang, bis 4 Mm. breit, auf der einen Seite gewölbt, auf der andern flach, oder rinnenförmig, mit abgerundetem, etwas zugeschärftem Rande. Gegen die abgerundete und geschopfte Spitze hin sind sie meisselartig geschärft. Meist sind die Samen etwas gedreht oder rückwärts gekrümmt, am Nabel etwas dunkler und abgestutzt. Die Farbe und Beschaffenheit der Oberfläche erinnert ganz an die Samenhaut der Mandeln, doch ist sie bisweilen mehr graulich als braun.

**) Flückiger hat die Beschaffenheit des Embryo genau folgendermassen beschrieben: Der Querschnitt zeigt unter der dünnen lederigen Samenhaut einen höchst eigenthümlich gefalteten, von einer schmalen Eiweisszone umschlossenen geraden Embryo.

2) Die Beschaffenheit des Embryo ist dieselbe, wie sie Wight als der unter dem Namen *Wrightieae* zusammengefassten Apocyneen-Tribus zukommend beschreibt und von *Wrightia molissima Wallich* abbildet, entspricht dagegen in keiner Weise der von demselben Schriftsteller für die Tribus der *Echiteae,* zu welchen *Holarrhena* gehört, beschriebenen und nach *Anadendron Candolianum* abgebildeten. Bei den Wrightieen ist der Embryo eigenthümlich gefaltet; bei den Echiteen ist von einer solchen Faltung nicht die Spur vorhanden (R. Wight, Illustrations of Indian Botany etc. Vol. II. Plates 154 and 154 b. p. 163, Madras 1850).

Der von Flückiger gegebenen Beschreibung der *Semina Wrightiae antidysentericae* habe ich nur folgende Gewichtsbestimmungen hinzuzufügen: Die grössten Samen wiegen durchschnittlich 0,03 — 0,04 Grm. Das Gewicht der kleineren, übrigens vollkommen entwickelten Samen schwankt zwischen 0,008 — 0,02 Grm. Die grösseren Samen bilden übrigens in dem von mir zur Untersuchung benutzten Material den überwiegenden Theil.

Ueber die Wirkung der fraglichen Samen ist so gut wie gar nichts bekannt. Nach O'Shangnessy gelten sie in Ostindien als wurmtreibend. Gemäss den Mitthei-

---

Seine Blättchen sind nämlich der Länge nach in jeder Blatthälfte doppelt zickzackmässig gefaltet, so dass das eine Blatt das andere auf das Genaueste umschliesst, wodurch die rinnenförmige Gestalt des Samens entsteht. Nach dem Aufweichen lässt sich der Embryo leicht unversehrt aus seiner Umhüllung herausziehen; in der herzförmigen Basis der Cotyledonen erscheint dann das dicke, gerade, 3 Mm. lange Würzelchen. Von der Richtigkeit dieser Angaben hatte ich mit Herrn Assessor Dr. Lantzius-Beninga mich zu überzeugen Gelegenheit. — Es würde dies die Identität der von Flückiger und mir untersuchten Samen erweisen, selbst wenn die Bezugsquelle beider nicht ausdrücklich als dieselbe bezeichnet werden könnte. — Mich durch Durchschnitte von frischen Samen anderer Wrightia-Arten von der Analogie meiner *Semina Idurjuo* zu überzeugen, war ich bisher nicht im Stande, da meine Bemühungen, mir *in specie* die Samen von *Wrightia tinctoria* zu verschaffen, ohne Erfolg geblieben sind.

lungen von J. Stenhouse sollen die Samen nach Angabe von Hanbury in gleicher Weise benutzt werden, wie die Rinde, welche den Namen *Codago pala* oder Conessi-Rinde führt. Diese im verflossenen Jahrhundert auch in den europäischen Arzneischatz übergegangene Rinde *) dient besonders gegen Dysenterie und Diarrhöen überhaupt, weshalb sie auch den Namen *Cortex profluvii* führt; ferner gegen Flatulenz, Verdauungsbeschwerden und *bilious affections*. Eine Abkochung der Samen in Milch wird in Indien gegen Hämorrhoidalbeschwerden gebraucht. Hanbury verweist für diese Angaben auch auf eine mir unbekannt gebliebene Arbeit von Waring in Tra-

---

*) Auf die Conessi-Rinde mag ich mich hier nicht weiter einlassen, da sie bereits der Geschichte anheimgefallen ist. Ich habe dieselbe niemals gesehen und konnte sie auch trotz vieler Bemühungen nicht erhalten; sie fehlt u. A. auch in der ausgezeichneten Sammlung des Herrn Med.-Raths Wiggers. Die wenigen kleinen Rindenstückchen, welche als Verunreinigung zwischen den von mir benutzten *Semina Wrightiae antidysentericae* sich fanden, hatten einen viel weniger energischen bitteren Geschmack, als die zerkauten Samen, deren Samenhaut übrigens, wie auch Flückiger richtig bemerkt, der Bitterkeit ermangelt. Hervorheben muss ich nur, dass auch die Abstammung der Conessi-Rinde von *Wrightia antidysenterica* Zweifeln unterliegt. Was Rheede im Hortus Malabaricus 47. als Stammpflanze der *Codago Pala* abbildet, und zwar unter der Bezeichnung *Nerium antidysentericum L.*, ist nicht die *Wrightia antidysenterica*, sondern die oben schon genannte *Halorrhena antidysenterica* (vollständig übereinstimmend mit einem Exemplare von Hrn. Hofr. Grisebach's Herbarium), von der zum Theil die *Indurjuo tulkh* abstammen. Einzelne Autoren, wir Dierbach, Kosteletzky, nehmen geradezu an, dass nicht *Wr. antidysenterica* die Conessi-Rinde liefere; dies ist nun nach O'Shangnessy's und Hanbury's Angaben ganz gewiss eine irrthümliche Annahme und die darauf bezüglichen Angaben Hamilton's in dessen Commentar zum *Hortus malabaricus*, welche Dierbach in Geiger's Magazin für Pharmacie 1829, Bd. 27. p. 36 — 38 mitgetheilt hat, drücken sich in dieser Richtung nur sehr unbestimmt und schwankend aus. Immerhin ist es aber möglich, dass früher und auch jetzt noch die Rinde verschiedener Apocyneen, besonders auch von Halorrhena-Arten, als Conessi-Rinde verkauft wurde und wird.

vancore (*Principal indigenous Tonics of India*). Wenn die Samen bei den genannten Affectionen jemals Hülfe geleistet haben, so dürfte dies bei den Dysenterien in Folge ihres (von Flückiger mikrochemisch nachgewiesenen) Gerbstoffgehaltes, bei den Verdauungsbeschwerden in Folge des in ihnen enthaltenen bitteren Conessin, bei den Hämorrhoidalbeschwerden vielleicht auch in Folge ihres Gehaltes an fettem Oele geschehen sein *).

Dass die Samen von *Wrightia antidysenterica* giftige Eigenschaften besitzen, ist bisher unbekannt geblieben **). Meine dies beweisenden Versuche haben sich auf Frösche, Kröten, Tauben und Kaninchen erstreckt. Ich experimentirte sowohl mit den Samen selbst, als mit verschiedenen

---

*) Von O'Shangnessy wird die Rinde ausserdem als Febrifugum bezeichnet. Lind (*Diseases in hot climates, p. 308*) nennt als ein vortreffliches Mittel wider hartnäckige Intermittentes den *Cortex Tellicherry*, welche Bezeichnung nach Brocklesby auch für die Conessi-Seca oder Conessi-Rinde gebraucht werden soll. Bei Rosenthal findet sich noch angegeben, dass die Wurzel von *Wrightia antidysenterica* in Abkochung bei Gicht, die Wurzelrinde bei Angina angewendet werde. Es ist zu bedauern, dass in der so überaus fleissigen *Synopsis plantarum diaphoricarum* (Erlangen, 1862) leider die Angabe der Quellen fehlt, aus welchen ihr Verfasser schöpfte. Von anderen Wrightien scheint übrigens ähnlicher Gebrauch gemacht zu werden, wie von den Theilen der *Wr. antidysenterica*; so von *Wr. tomentosa* und *Wr. tinctoria*; hinsichtlich letzterer, die als Indigopflanze bekannt ist, fehlt bei Rosenthal die Verwendung der gekauten Blätter wider Zahnweh, nach R. Wight (Illustract. etc., p. 162) in Mogalore gebräuchlich. Die beste Form der Darreichung der Conessi-Rinde soll übrigens nach O'Shangnessy ein Infusum von ℥vjjj (e ℥β), davon 3mal täglich ℥j, sein.

**) Auch die toxischen Eigenschaften der Conessi-Rinde sind von den meisten Autoren übersehen worden. Von Monro u. A. ist sie als tonisch adstringirendes Mittel gerühmt. Nur Brocklesby (*Observations on camp diseases, p. 194*), hat, wie sich bei Murray, (*Appar. medic. Vol. I., p. 543*) findet, ihr narkotische Eigenschaften zugeschrieben, weil die Gabe von 2 Drachmen innerhalb 24 Stunden verbraucht, bei einem Patienten *Spasmus cynicus* bewirkte. Brocklesby will, beiläufig bemerkt, von Cort. Conessi keine wesentlichen Erfolge bei Dysenterie

Extracten. Hauptsächlich machte ich von einem alkoholischen Extracte Gebrauch. Dies war von dunkelbrauner Farbe, eigenthümlich narkotischem Geruche, und intensiv bitterem Geschmacke, fast fest, im Wasser nur zum Theil mit trüber Farbe löslich. Ein Theil der zerkleinerten Samen lieferte etwa $^1/_7$—$^1/_6$ seines Gewichtes an alkoholischem Extract. Ferner wurde ein wässeriges Extract benutzt, das mehr hellbraune Farbe hatte und nicht so intensiv auf Geruchs- und Geschmacksorgane reagirte; die Samen lieferten etwas geringere Ausbeute dieses Extracts. Endlich experimentirte ich noch mit einer Art ätherischem Extract, indem zur Entfernung des fetten Oeles Aether mehrere Tage auf einer Partie *Semina Wrightiae* stehen gelassen wurde, wodurch ein gelbes, kaum bitteres, dem *Oleum Ricini* an Geschmack nahestehendes, ölartiges Liquidum erhalten wurde.

A. Versuche und Versuchsergebnisse *).

Versuche an Fröschen.

a. Versuche mit alkoholischem Extract.

Aus den Experimenten mit alkoholischem Extracte der *Semina Wrightiae antidys.* ergiebt sich, dass 0,3 bis 0,5 Grm. bei subcutaner Application Frösche tödten, während 0,25 Grm. und weniger zwar stark vergiftend, aber bei geeigneter Behandlung der Thiere nicht lethal wirken und Dosen von 0,04 Grm. nur geringe Trägheit des Thieres bewirken. Bei innerlicher Application überstehen die Thiere auch 0,3 Grm. alkoholischen Extracts bei passender Behandlung, während bei unzeitigem Hineinsetzen

---

bemerkt haben und trotz der Empfehlung Monro's u. A. konnte die Rinde sich nur sehr kurze Zeit als Medicament in England halten, ist aber auf dem Europäischen Continent wohl kaum jemals angewandt worden.

*) Die specielle Mittheilung aller angestellten, sehr zahlreichen Versuche ist unterlassen worden, weil unsere Leser mehr das Resultat interessiren dürfte. D. R.

ins Wasser Thiere auch nach innerlich applicirten 0,2 Grm. schliesslich zu Grunde gehen können.

Bei beiderlei Art der Application sind die Vergiftungserscheinungen stets die nämlichen. Es giebt sich niemals Unruhe, sondern stets, meist nach Verlauf von 10 Minuten Trägheit der Bewegungen kund. Nach 25 bis 30 Minuten kommt es, manchmal ganz plötzlich nach einem durch Reizung hervorgerufenen Sprunge, zur vollständigen Bewegungslosigkeit des Thieres; bei kleineren Dosen nimmt man manchmal zuerst eine zur Paralyse sich steigernde Parese der hinteren Extremitäten wahr und schreitet die Lähmung dann nach vorn fort. Die Reflexerregbarkeit bleibt dann noch einige Zeit (3—10 Minuten und selbst länger) bestehen; meist werden zuerst von den hinteren Extremitäten aus keine Reflexzuckungen mehr erregt. Am längsten scheint die Cornea sensibel zu bleiben. Die Respiration bleibt manchmal anfangs regelmässig, wird aber meist bald irregulär, erst langsam, selbst intermittirend, dann wieder beschleunigt. Das Herz pulsirt stets weiter und überdauern seine Contractionen den Tod des Thieres, durch Steifigkeit der Muskeln charakterisirt, noch mehrere Stunden. Vom Schwächerwerden der Respiration abgesehen, gehen besondere Erscheinungen dem Tode nicht mehr voran. In Erholungsfällen beobachtet man zunächst Wiederkehr der Reflexe; ein allmäliges Fortschreiten der Genesung findet nicht statt, vielmehr zeigen sich eigenthümliche Rückfälle zu vollständiger Lethargie.

Wiederholte Application nicht lethaler Gaben vermindern weder, noch steigern sie die Empfänglichkeit für das Gift.

In den oben erwähnten Versuchen ist von Sectionen deshalb keine Rede, weil die Ergebnisse derselben ganz ohne Bedeutung sind. Bemerken will ich nur, dass das Blut in der Regel eine mehr dunkle Farbe zeigte; doch kommen auch hellere Nüancen vor.

b. Versuche mit wässerigem Extract.

Die ausführliche Mittheilung meiner Experimente mit dem wässerigen Extracte der *Semina Wrightiae* erscheint mir als nicht zu rechtfertigende Vergeudung von Zeit und Papier, da die Symptomatologie der Vergiftung in keinem einzigen Puncte von derjenigen mit dem alkoholischen Extracte abweicht. Ich bemerke daher nur, dass meine Versuche in ganz gleicher Weise, wie die oben mitgetheilten behufs genauer Feststellung der *Dosis toxica* und *lethalis*, ausgeführt worden sind, und constatirte ich in Hinsicht der Dosenverhältnisse, dass das *Extractum aquosum* dem *Extractum alcoholicum* an toxischer Wirksamkeit bei weitem nachsteht. Es überstehen die Frösche Vergiftungen, welche durch subcutane Application von 0,4 Grm. herbeigeführt wurden, und subcutane Application von 0,1 bis 0,15 Grm. bewirkte nur bei einzelnen ausgesprochene Intoxicationsphänomene, blieb in den meisten Fällen ohne Wirkung.

Das Ergebniss dieser Versuche scheint für die Angabe von Stenhouse, dass das wirksame Princip der *Semina Wrightiae* in Wasser löslich sei, zu sprechen, insofern wenigstens ein Theil derselben durch Wasser ausgezogen werden kann; indessen geht nur ein sehr kleiner Theil in das wässerige Extract über und scheint die Löslichkeit derjenigen in Alkohol gegenüber eine geringe zu sein.

c. Versuche mit ätherischem Extract.

Mit dem ölartigen Liquidum, das durch mehrtägiges Stehenlassen von Aether über *Semina Wrightiae* erhalten war, habe ich nur die beiden folgenden Forschversuche angestellt, welche beweisen, dass auch der Aether im Stande ist, den Wrightia-Samen einen Theil ihres wirksamen Princips zu extrahiren und dass die völlige Unlöslichkeit desselben in Aether, wie sie Stenhouse im Gegensatze zu Haines, der sein Conessin geradezu löslich in Aether fand, behauptet, eine illusorische ist. Aus der

im Vergleiche zum ätherischen Extracte viel bedeutenderen Wirksamkeit des alkoholischen ergiebt sich übrigens, was wohl kaum hervorzuheben nöthig sein dürfte, dass nicht das Oel selbst als Träger der Wirksamkeit angesehen werden kann. Wäre dies der Fall, so müsste das Oel doch mindestens dieselbe Stärke besitzen wie das alkoholische Extract, während nach den Versuchen nur etwa 20 Tropfen einem halben Gramm alkoholischen Extracts entsprechen.

Versuche an Kröten (*Bufo variabilis*).

Die Versuche an Kröten beweisen, dass das Gift bei Kröten die nämliche Wirkung äussert wie bei Fröschen. Das Hauptresultat war das Erlöschen der spontanen Bewegung, welches in dem ersten Falle bei sehr hoher Dosis schon nach 14 Minuten erfolgte und selbst im dritten Falle bei einer für Frösche kaum lethalen Dosis nach 21 Minnten auftrat. Ein Stadium prodromorum war auch bei den Kröten nicht vorhanden; in den beiden ersten Experimenten trat die Bewegungslosigkeit acut auf und nur bei der dritten, mit sehr kleiner Gabe vergifteten, zeigte sich dieselbe als eine allmälige, von den hinteren Extremitäten nach vorn vorrückende. Die Reflexerregbarkeit überdauerte auch bei den Kröten die spontane Bewegung mehrere Minuten lang. Die Respiration war im Stadium paralyseos unregelmässig; der Herzschlag persistirte noch mehrere Stunden, jedoch nicht so lange wie bei den Fröschen, nach und nach an Frequenz und Intensität abnehmend.

Die Kröte vom 17. Versuch starb nach einer Gabe, welche Frösche zu überstehen pflegen. Bemerken muss ich noch, dass ich die innerliche Application bei Kröten ebenfalls, jedoch vergeblich, da das ingerirte Quantum stets wieder ausgespieen wurde, versucht habe, so wie ferner, dass in keinem der Experimente die Gesammtquantität des applicirten Extractes resorbirt worden war, vielmehr an der Applicationsstelle noch ansehnliche Reste

brauner, schmieriger Massen sich vorfanden, wie ich das bei den Froschversuchen ja auch fast jedesmal constatirte.

Versuche an Tauben.

An Tauben habe ich mit den *Semina Wrightiae antidysentericae* selbst, mit dem alkoholischen Extracte und mit dem ätherischen Extracte Versuche angestellt. Das alkoholische Extract wurde innerlich und subcutan, das ätherische (nur in einem Experimente), die Samen innerlich applicirt. Mit den beiden letztgenannten Präparaten habe ich tödtlich endende Vergiftungen nicht erzielt; bei dem alkoholischen Extracte vermochte ich die tödtliche Dosis bei innerer und subcutaner Application festzustellen. Für die subcutane Application genügen 2,5 Grm., für die innere sind 3—4 Grm. erforderlich. 3 Cubikcentimeter des ätherischen Extractes, dem Gewichte nach ungefähr 2,5 Grm., führten bei subcutaner Injection Vergiftungserscheinungen von mehreren Stunden Dauer, jedoch mit völliger Genesung endend, herbei. Es bewährte sich also hier auch die schwächere Wirkung dieses Extractes. Die innerliche Application von 5 Grm. Samen brachte in 2 Versuchen nur eine gewisse Trägheit hervor, die sich nach $1^1/_4$—$1^1/_2$ Stunde wieder verlor.

Aus den Versuchen an Tauben ergiebt sich, dass bei innerlicher Darreichung des Extracts bisweilen, aber nicht constant, Erbrechen erfolgt, welches wir in keinem Falle bei subcutaner Application wahrgenommen haben. Dieses Erbrechen, welches übrigens nicht mit sehr starken Würganstrengungen verbunden war, wie sie nach anderen Giften, selbst bei subcutaner Application, z. B. *Extr. Simarubae* von uns beobachtet wurden, tritt erst nach einem längeren Intervalle von mindestens $^3/_4$ Stunden ein, wiederholt sich einige Male und führt zur Genesung des Thieres, selbst nach Gaben von 2,5 Grm.

Die Hauptsymptome der Intoxication bei den Tauben sind: Trägheit der Bewegung, die immer zunimmt, später erschwerte, verlangsamte, anfangs tiefe, später sehr

oberflächliche Respiration, wobei der zu Boden sinkende Schnabel verschieden weit geöffnet wird; Zittern des Kopfes, der Flügel und des Schwanzes, so wie Hinfallen auf die Seite im Momente des Todes, welcher schon nach $1^1/_2$ Stunde eintreten kann. Hervorzuheben ist noch, dass die Muskeln sich bis zum Schlusse der Vergiftung gebrauchsfähig erweisen und dass die Reflexaction nicht erlischt.

Erweiterung der Pupille und Vermehrung der Secretionen in auffälliger Weise haben wir in keinem Falle bemerkt.

Die Section bot in manchen Fällen nichts Beachtungswerthes; die starke Lungenhyperämie im Fall XXI. fand kein Pendant in einem anderen Versuche. Von Interesse ist das Schlagen des Herzens *post mortem*, welches in sehr auffälliger Weise in Versuch XXI. beobachtet wurde.

Versuche an Kaninchen.

Die Mittheilung der Versuche an Kaninchen scheint mir genügend, um die Symptomatologie der Wrightia-Injection bei diesen Thieren zu zeigen. Hinsichtlich der Sectionsbefunde muss ich bedauern, dass ich es verabsäumt habe, in den drei Todesfällen (ich besitze noch einen fast wörtlich mit dem von Versuch XXVI. übereinstimmenden Sectionsbefund von einem mit 6 Grm. innerlich vergifteten, erst nach 4 Stunden 37 Minuten gestorbenen Kaninchen) sofort *post mortem* die Section zu machen, um den Zustand des Herzens zu constatiren; leider gestattet mir die geringe Quantität Extract, welche ich noch besitze, nicht, ein Kaninchen damit zu tödten und das Versäumte nachzuholen.

Ich habe bei Kaninchen mit den *Semina Wrightiae antidysentericae* selbst, mit dem alkoholischen und mit dem wässerigen Extracte (mit diesem nur ein Mal subcutan), dagegen aus Mangel an Stoff nicht mit dem ätherischen Extracte Versuche angestellt; die von mir zer-

kleinerten und in einen Brei verwandelten Samen reichten zu $^1/_2$ Unze nicht aus, *per os applicirt*, Vergiftungserscheinungen hervorzurufen. Das wässerige Extract erwies sich auch hier schwächer als das alkoholische, indem eine der lethalen Dosis des letzteren entsprechende gleiche Gabe des ersteren bei subcutaner Application nur unbedeutende Intoxicationsphänomene hervorrief. Als niedrigste lethale Dosis des alkoholischen Extractes bei subcutaner Application können 4 Grm. bezeichnet werden; innerlich genügen 6 Grm. zur Tödtung eines Kaninchens. 3 Grm. alkoholisches Extract bewirkten zwar Intoxication bei subcutaner Application, aber rasch vorübergehende. Das zu diesem Versuche benutzte Albino-Kaninchen kann zwar nicht als ganz massgebend betrachtet werden, indem es vielleicht eine besondere Immunität wider unser Gift besass; ich habe aber noch einen zweiten Versuch an einem grauen Kaninchen angestellt, wo sich ebenfalls 3 Grm. als unzureichend zur Tödtung vom subcutanen Bindegewebe aus zeigten. 2 Grm. schienen ganz wirkungslos zu bleiben. Der Tod erfolgt bei genügender Dosis in 2 bis 3 bis $4^1/_2$ Stunden; Genesung documentirt sich in noch kürzerer Zeit.

Als Intoxicationssymptome geben sich, in nicht genau zu präcisirenden Fristen, meist $^1/_4$ — $^1/_2$ Stunde, Trägheit der Bewegungen kund, allmälig in einen Zustand der Regungslosigkeit und des Sopors übergehend; von einer eigentlichen Lähmung der Motilität ist keine Rede, indem die Thiere, aus dem Zustande der Passivität durch Reize herausgebracht, von ihren Gliedmassen sans façon Gebrauch machen. Sensibilitätslähmuug ist ebenfalls nicht vorhanden; Reflexaction persistirt bis kurz vor dem Eintritt des Todes; eine Steigerung derselben wurde nicht constatirt.

Mit der Trägheit der Bewegungen combinirt sich Abnahme der Respirations- und Herzbewegungen an Zahl und Intensität. Die Athmung scheint dabei stärker in Mitleidenschaft gezogen zu sein, als der Herzschlag, der

im Stadium der Agonie wiederum viel frequenter wird. Auf der durch die Minderung und Schwächung der Athemzüge bewirkten Hemmung der Oxydation scheinen sowohl der Tod selbst, als namentlich die kurze Zeit vor dessen Eintritt sich zeigenden kurzdauernden convulsivischen Bewegungen zu beruhen, welche wir nicht als directe Wirkung des Giftes auffassen können.

Ein constanter Einfluss auf die Pupille kömmt unserem Gifte nicht zu, wenn sich auch Dilatation derselben zeigte, deren auffallend spätes Eintreten auffällig war.

Auch eine besondere Einwirkung auf die Secretionen kann ich unserem Gifte nicht zuschreiben; nur in den Fällen, wo kleinere Dosen unerhebliche Intoxicationsphänomene bewirkten, war das Zusammentreffen des Eintrittes der Genesung mit einem reichlichen Urinabgange auffallend.

Was die Sectionsergebnisse anlangt, so waren nicht sehr beträchtliche Gehirnhyperämie und etwas Lungenödem ohne sonderliche Hyperämie des Lungengewebes die einzigen nennenswerthen Befunde.

B. Die Stellung der Wrightia antidysenterica unter den Giften.

Als Haupterscheinung der Intoxication mit den Wrightia-Extracten ergeben sich Motilitätsstörungen, welche bei den höheren Thierclassen niemals denselben hohen Grad erreichen wie bei den Batrachiern, auch bei letzteren mit weit grösserer Rapidität in intensivster Weise auftreten. Höhere Thiere sind im Stande, bis kurz vor dem Tode von ihren Muskeln geeigneten Gebrauch zu machen, wenn man sie dazu zwingt, und es kann demnach für diese die *Wrightia* nicht als eigentliches Paralysans erscheinen. Die Trägheit, der Stupor, in welchen Tauben und Kaninchen verfallen, deutet auf ein Ergriffensein des Gehirns, und es wird nach den oben mitgetheilten Versuchen wohl Niemand unsere Berechtigung in Abrede

stellen, die *Wrightia* als Narcoticum (Cerebralgift) für diese Thierclassen zu bezeichnen.

Aber auch für die Frösche müssen wir dieselbe Auffassung aufrecht erhalten. Der eigentlichen Paralyse geht auch bei diesen regelmässig ein Zustand der Trägheit, der Unlust zu Bewegungen voraus, welche übrigens erzwungen werden können. Ferner habe ich mich durch anderweite Versuche überzeugt, dass die Muskeln selbst bei der Lähmung unbetheiligt sind, indem sie noch mehrere Stunden nach dem Tode der mit Extract vergifteten Frösche elektrisch reizbar bleiben.

Die nach Verlust der willkürlichen Bewegung noch Minuten lang andauernde Reflexaction spricht dafür, dass das Rückenmark wenigstens nicht als primär afficirt anzusehen ist. Ferner überzeugte ich mich, dass auch vom *Nervus ischiadicus* aus noch 22 Minuten nach vollständigem Cessiren der willkürlichen Bewegung Contractionen der Extremität erzielt wurden. Durchschneidet man vor der Vergiftung den *Nervus ischiadicus* einer Seite, so lassen sich von diesem aus längere Zeit Contractionen der Muskeln erzielen, als von dem nicht vorher durchschnittenen der anderen Seite. Hieraus halte ich mich berechtigt, zu schliessen, dass auch bei Fröschen das Gehirn als primär afficirt angesehen werden muss, nicht etwa die peripherischen Nerven, und dass man die *Wrightia* nicht mit den Spinalgiften, noch mit dem Urari, sondern mit den wirklichen Narcoticis zusammenzustellen hat.

Ein weiteres für die Wirkungsweise der *Wrightia* wichtiges Moment ist der Einfluss auf die Respiration, welche bei Fröschen, Kröten und Tauben unregelmässig und behindert wird, während bei Kaninchen constant Verlangsamung, aber keine eigentliche Dyspnoë resultirt. Diese Beeinträchtigung der Respirationsfunction, zweifelsohne von Betheiligung der Innervationscentra abhängend, ist am deutlichsten im späteren Stadium der Vergiftung und muss als Ursache des Todes bezeichnet werden. Viel weniger alterirt ist die Function des Herzens, und

aus den Versuchen an Fröschen und Tauben ist mit Sicherheit zu schliessen, dass der Tod nicht durch Herzlähmung erfolgt.

Für die Stellung innerhalb der Classe der Narcotica ist ferner die Abwesenheit von Convulsionen und der mangelnde Einfluss auf die Pupille massgebend.

C. Die Wirkung der Wrightia antidysenterica im Vergleiche mit derjenigen anderer Apocyneen.

Wrightia antidysenterica R. Br., die Mutterpflanze der von uns untersuchten Samen, ist ein an der Küste Malabar, auf Ceylon und Isle de France einheimischer und in vielen Theilen Ostindiens häufiger kleiner Strauch aus der Familie der Apocyneen, Unterfamilie der Euapocyneen, Gruppe der Wrightieen. Sie ist wahrscheinlich Linné's *Nerium antidysentericum* (jedoch nicht die in Rheede's *Hortus malabaricus* als solche abgebildete Pflanze = *Holarrhena antidysenterica*).

Die Familie der Apocyneen ist für die Toxikologie von verhältnissmässig grosser Bedeutung; selbst in ihrem jetzigen durch de Candolle festgestellten Umfange, wo die Familie der Asklepiadeen und die der toxikologisch so überaus wichtigen Familie der Loganiaceen (Strychneen) von ihr getrennt sind, liefert sie noch eine grosse Reihe giftiger Repräsentanten.

Es lassen sich diese in folgende Kategorien bringen:

a. Drastische, scharf wirkende Apocyneen. Hierher gehört die Mehrzahl der giftigen Apocyneen, und auch die einzige bis jetzt bekannte Giftpflanze aus der Gruppe der Wrightieen, die auf Java einheimische *Hasseltia arborea Bl.* (*Kixia arborea*), ein zum Abtreiben des Bandwurms benutztes *powerful drastic and dangerous remedy*, wie O'Shangnessy sich ausdrückt. Weiter sind zu nennen:

aus der Unterfamilie der Carisseen: die ungeschälten Beeren von *Ambelania acida Aubl.* und die

unreifen Beeren von *Couma guianensis Aubl.*, beide in Guyana;

aus der Unterfamilie der Allamandeae: *Allamanda cathartica L.* und *Allamanda Aubletii Pohl*, wahrscheinlich in allen ihren Theilen emetokathartisch wirkend, in Westindien und Südamerika;

aus der Unterfamilie der Euapocineae: *Apocynum cannabinum L.* (*Indian hemp*) und *Apocynum androsaemifolium* (*Dogs bane*), deren Wurzeln in die Pharmakopöe ihres Vaterlandes (Vereinigte Staaten) als Emetica aufgenommen sind, und welchen sich das Südeuropäische *Apocynum venetum* (*Herba Tithymali maritimi*) anschliesst; *Echites longiflora*, *E. alexicaca Mart.* in Brasilien, auch *E. grandiflora Meyen* in grösseren Gaben; *Alstonia venenata R. Br.* in Ostindien (bei Rosenthal aufgeführt, bei O'Shangnessy fehlend); diverse Arten von Plumieria, namentlich viele Westindische Species mit ätzendem Milchsafte, auch *P. acuminata* in Java und Ostindien (Royle); *Tabernaemontana persicariaefolia Jacq.* auf Mauritius (Rosenthal);

aus der Unterfamilie der Ophioxyleae: *Cerbera Manghas Gaertn.*, namentlich Rinde und Blätter (Lindley, Waiz), auf den Molukken und in Ostindien, deren Eigenschaften nach O'Shangnessy *Cerbera Ahovai* und *Cerbera Thevetia* sich anschliessen; *C. Ahovai* nennt Rosenthal scharf narkotisch; verschiedene Arten von *Rauwolfia* in Westindien und Südamerika, so *R. nitida*, *R. vomitoria*, *R. canescens;* endlich *Alyxia daphnoides* (Cunningh.) auf den Norfolks-Inseln (Rosenthal).

Dass *Wrightia antidysenterica* vollständig der scharfen, purgirenden Eigenschaften entbehrt, braucht kaum noch hervorgehoben zu werden.

b. Als Herzgift wirkende Apocyneen. Es gehört bekanntlich zur Familie der Apocyneen der Giftbaum von Madagascar, *Tanghinia venenifera Petit Thouart* (*Cerbera Tanghin Hooker*), dessen direct auf das Herz gerichtete lähmende Wirkung durch die Experimente von Kölli-

ker und Pelikan erwiesen ist, wodurch die älteren Angaben von Henry und Ollivier, es handle sich um einen scharf narkotischen Stoff, und die Ansicht van Hasselt's, die *Tanghinia* wirke dem Strychnin analog auf das Rückenmark, beseitigt sind (Vergl. mein Handbuch der Toxikologie, S. 503). Zu den Herzgiften gehört ferner das wahrscheinlich aus einer Afrikanischen Echitee bereitete Pfeilgift L'Iné, über welches in ganz neuester Zeit Pelikan der Akad. des Sciences Mittheilungen gemacht hat (*Comptes rend. v. 5. Juni 1865*).

Dass unsere *Wrightia* mit den Herzgiften nichts zu thun hat, lehren die Versuche an Fröschen und Tauben evident.

c. Auf das Rückenmark wirkende Apocyneen. Hierher würde nach v. Hasselt auch die von uns zu den drastischen Apocyneen gestellte *Cerbera Thevetia L.* (*Thevetia nereifolia*), zu stellen sein; dieser Autor citirt Dumontier als Gewährsmann für eine unter der Form des Tetanus sich darstellende und binnen 2 Stunden tödtlich verlaufene Intoxication eines 2jährigen Kindes mit einem Fruchtkern (Tijdshr. West. India 1854). Hiermit steht jedoch in Widerspruch eine Beobachtung von Dr. J. Balfour und Dr. Douglas Maclagan (*Edinb. med. Journ. 1857. June*), welche bei zwei Knaben nach dem Genusse solcher Kerne Erbrechen, Durchfall, Schlundreiz und Somnolenz beobachteten, und es dürfte sich fragen, ob nicht die mir im Urtexte Dumontier's unbekannt gebliebene Vergiftung mit Gastroenteritis einherging, welche, vorausgesetzt, dass keine Section stattfand und dass bei Lebzeiten Erbrechen u. s. w. nicht vorhanden waren, leicht bei einem zweijährigen Kinde übersehen sein könnte.

d. Primär die peripherischen Nerven lähmende Apocyneen. Als solche würde *Echites suberecta Sw.* zu bezeichnen sein, wenn die Annahme von Nees v. Esenbeck richtig wäre, dass das Urari-Pfeilgift von einigen S.-Amerikanischen Indianerstämmen aus

dieser Pflanze bereitet würde, was übrigens wohl als irrig anzusehen ist. Ueber *Echites suberecta* selbst liegen keine Beobachtungen und Versuche vor.

e. Apocyneen von mehr gemischter Wirkung auf Nerven und Nervencentra. Hierher stellen wir *Gelsemium sempervirens Pers.* (*G. nitidum Mich.*), die in Nordamerika, namentlich in den südlichen Staaten, einheimische gelbe Waldwinde (gelb. Jasmin, Jasmin-Bignonie), und *Nerium Oleander L.*, den bekannten, in Südeuropa und Asien einheimischen Oleander-Strauch oder Rosenlorbeer, und ausser diesen dürften noch wohl einige andere, welche von älteren Autoren als betäubend bezeichnet werden, hier zu rechnen sein, z. B. *Echites difformis Wall.*, *Ech. biflora L.*, *Nerium odorum W.*, die Früchte von *Cerbera Manghas* (nicht deren Blätter und Rinde, welche Waiz geradezu als Substitute der Sennesblätter empfiehlt. (*Pract. Waarnemingen over eenige Javaansche geneesmiddelen, Amsterd. 1829. p. 6.*)

Gelsemium und Oleander sind nächst der *Tanghinia venenifera* diejenigen Apocyneen, welche in pharmakodynamischer und toxikologischer Hinsicht am genauesten untersucht sind, und gerade sie fordern zu einem Vergleiche ihrer Wirkung mit derjenigen der *Wrighita antidysenterica* auf. Es gilt dies vorzugsweise vom Oleander, der von Prof. Kurzak in Wien zu einer längeren Versuchsreihe an Fröschen, Vögeln und Kaninchen (*Ztschr. der k. k. Gesellschaft der Aerzte zu Wien. XV. Jahrg., N. F. II. Jahrgang, 1859, pag. 630, 785, 801*) benutzt ist; weniger von Gelsemium, dessen Wirkung von Amerikanischen Aerzten, so weit wir die darauf bezüglichen Arbeiten kennen, nur aus Versuchen am Krankenbette erschlossen ist. Es findet besonders die Wurzel, welche auch in die *Secondary list* der Amerikanischen Pharmakopöe übergegangen ist, Anwendung und ausserdem hat das *Chemical Institute* zu New-York ein Resinoid, Gelsemin genannt, daraus dargestellt, über welches in den *Positive medical agents* (New-York 1855) p. 110 Mittheilungen

gemacht werden. Nach J. A. Mayes (*Charlest. Journ. March, 1857. cf. Canstatt's Jahresbericht f. 1857, Bd. V. S. 122*) soll es ein *Narcoticum sedativum* sein, das seine Hauptwirkung auf das Rückenmark, die willkürlichen Muskeln und das Gangliensystem ausübt, die intellectuellen Functionen nicht afficirt, die Circulation herabsetzt, die Perspiration fördert, keinen Ekel, Erbrechen oder Abführen erregt. In grossen Dosen entsteht nach Mayes Umnebelung der Augen, Doppeltsehen, Unfähigkeit die Augenlider zu öffnen, Steifheit in den Kinnbacken, allgemeine Muskelschwäche. Diese Wirkungen sollen nicht lange anhalten, das Mittel vielmehr sicherer und leichter anwendbar sein, als das bekannte Lieblingsmittel der Amerikanischen Aerzte, das *Veratrum viride.* Das Gelsemin, das als angenehm riechend und aromatisch schmeckend bezeichnet wird, bezeichnen die Verfasser der *Positive medical agents* ebenfalls als *Narcoticum sedativum,* das einen besonderen lähmenden Einfluss auf das Nervensystem und in specie die motorischen Nerven ausübe, in grossen Gaben Verminderung der Circulation bewirke, die Perspiration und die Secretionen vermehre, Gesichtsverdunkelung und Abstumpfung der Sehnerven bedinge.

Wenn wir auch mit den Beobachtungen der Amerikanischen Collegen die Wirkung des Gelsemins nicht als vollkommen erschlossen betrachten können und namentlich die Bezeichnung als *Narcoticum sedativum* missbilligen müssen, den Ausdruck *Narcoticum* auf diejenigen Gifte beschränkend, „welche primär und vorzugsweise das Gehirn afficiren," so glauben wir doch eine Differenz der Wirkung von Gelsemium und Wrightia in folgenden Puncten erblicken zu können: Zunächst in der Herabsetzung der Circulation durch Gelsemium, welche in beiden Berichten hervorgehoben, die therapeutische Bedeutung des Mittels bedingt; ferner in der durch dasselbe bedingten Vermehrung der Secretionen; endlich im späten Eintritt der eigentlich cephalischen Erscheinungen beim Gelsemin.

Die oben erwähnte Arbeit von Kurzak über Oleander eignet sich vorzugsweise gut zur Vergleichung, weil sie eine mit Extracten des Oleanders an den nämlichen Thierclassen, welche wir zu unseren Experimenten benutzten, ausgeführte Versuchsreihe enthält.

Kurzak experimentirte mit Extracten der Blüthen, der Blätter, der Rinde und des Holzes von *Nerium Oleander* und fand die Blüthenextracte weniger wirksam, als die aus den übrigen Pflanzentheilen dargestellten; es erwiesen sich ihm als tödtliche Gaben bei Kaninchen 2 Grm. des spirituösen wie des wässerigen Extractes der Blätter, des Holzes und der Rinde, bei Fröschen 2 Decigrm. (die *Dosis lethalis* für die Vögel übergehen wir, da Kurzak nicht mit Tauben, sondern mit Zeisigen und anderen kleinen Thieren experimentirte); dagegen brachten 2 oder 3 Grm. des Blüthenextractes den Tod bei Kaninchen nicht zu Wege. Ein Extract der *Semina Nerii Oleandri* hat Kurzak nicht gehabt.

Diese Data, verglichen mit den Ergebnissen unserer Untersuchung, zeigen, dass *Nerium Oleander* die *Wrightia antidysenterica* an Wirksamkeit übertrifft und die aus den wirksameren Theilen des Rosenlorbeers dargestellten Extracte fast doppelt so stark auf den thierischen Organismus influiren, als das stärkste Extract der *Semina Wrightiae antidysentericae.* Ferner liegt ein Unterschied der Nerium- und Wrightia-Extracte darin, dass bei ersteren der wässerige und alkoholische Auszug quantitativ gleich giftig sind, während bei letzterer die Giftigkeit des *Extr. aquosum* eine bei weitem geringere ist.

Qualitativ bieten insbesondere Kurzak's Experimente an Fröschen besondere Abweichungen. Es wurde zunächst ein ungefähr nach 30 Minuten auftretendes Stadium der Regungslosigkeit, dann ein nach Ablauf einer Stunde sich einstellendes Stadium erhöhter Reflexerregbarkeit, in welchem bei Anklopfen auf den Rücken heftige Streckkrämpfe erfolgten, constatirt. Solche „langsam vor sich gehende Zuckungen aller Muskeln mit Streckung

der Hinterglieder", wie sie Kurzak in allen übrigen Forschversuchen beobachtete, kommen nach Application der Wrightia-Extracte niemals vor.

Dasselbe gilt für die Wirkung an Kaninchen; auch hier hat Kurzak ein sogenanntes zweites Stadium der Vergiftung, in welchem bei stetem Fortschritte des Schwächezustandes ganz kurz andauernde, nach längeren Pausen auf einander folgende Anfälle klonischer und tonischer Krämpfe der meisten willkürlichen Muskeln, insbesondere bei den schwachen Versuchen der Thiere zu einer Bewegung oder nach einer äusseren Reizung durch Anblasen, Anstossen, Anklopfen u. dergl. statt finden. Solcher Erethismus der Reflexbewegungen, durch Krämpfe charakterisirt, hat sich in keinem unserer Versuche zu erkennen gegeben; es wurden Reflexzuckungen bis kurz vor dem Tode ausgelöst, auch brachte Anklopfen auf den Boden u. s. w. solche zu Stande, aber durch leises Anblasen haben wir weder bei den Kaninchen (noch bei den Fröschen) jemals Reflexe oder Reflexkrämpfe hervorrufen können. Hierin liegt gewiss die Hauptdifferenz in der Wirkung des Oleanders und der Wrightia bei Kaninchen.

Eine weitere liegt in dem Verhalten des Herzens und der Respiration. Verminderung und Schwächung der Herz- und Athmungsbewegungen sind Erscheinungen, welche der Vergiftung mit Nerium und Wrightia gemeinschaftlich angehören. Indessen treten sie bei der Vergiftung mit Nerium, Kurzak's Angaben gemäss, bei Kaninchen viel auffallender hervor. Schon nach $^1/_2$ Stunde sank in einem Falle die Zahl der Athemzüge von 60 auf 32, der Herzschlag von 160 auf 140, nach 50 Minuten auf 28 resp. 108. Solche auffallende Abnahmen in so kurzen Zeiträumen waren wir niemals im Stande bei Wrightia-Intoxication zu beobachten.

Auch das Verhalten der Vögel- und Froschherzen differirt. Kurzak hat bei Vögeln niemals spontane, bei Fröschen niemals so lang andauernde spontane Contrac-

tionen beobachtet, in Versuch 5 sogar schon nach einer Stunde Ruhe des Froschherzens. Es muss also das *Nerium Oleander* als viel intensiver die Herzthätigkeit afficirend bezeichnet werden.

Am meisten stimmen bei beiden Intoxicationen die bei Vögeln beobachteten Symptome. Die Wrightia-Samen führen nur nicht so constant Würgen und Erbrechen herbei, und bei subcutaner Application der Extracte haben wir niemals Erbrechen beobachtet.

Hinsichtlich der Sectionsresultate ist hervorgehoben, dass die Blutüberfüllung des sehr voluminösen Herzens und grosse Blutanhäufung in Stämmen, Aesten und kleinsten Zweigen des venösen Systems, welche Kurzak bei der Oleandervergiftung stets sah, nicht so sehr bei Wrightia-Intoxication hervortritt. In einzelnen Fällen sahen wir Lungenhyperämie, in anderen sehr deutlich ausgesprochene Hyperämie des Gehirnes.

Es kann nach Allem keinem Zweifel unterliegen, dass sehr erhebliche Differenzen in der Wirkung von *Nerium Oleander L.* und *Wrightia antidysenterica R. Br.* existiren, welche darauf zurückzuführen sind, dass ersterer mehr die *Medulla spinalis*, letztere primär das *Cerebrum* afficirt.

D. Therapeutische Verwendung der Semina Wrightiae antidysentericae.

Wenn auch nach den obigen Versuchen die Giftigkeit der *Semina Wrightiae antidysentericae* nicht als eine sehr grosse bezeichnet werden kann, so glauben wir doch zu dem Ausspruche berechtigt zu sein, dass man wohl thue, sie ihrer toxischen Eigenschaften wegen nicht bei denjenigen Krankheiten in Anwendung zu ziehen, gegen welche die Ostindischen Aerzte sie benutzen.

Es würde sich dagegen die Frage aufwerfen, ob es nicht zweckmässig sei, die narkotischen Eigenschaften derselben sich in praxi zu Nutze zu machen. Die bei

Thieren beobachteten Erscheinungen lassen vermuthen, dass sie bei Hyperkinesen, welche von Gehirnaffectionen herrühren, von einigem Einflusse sein können. Indessen glauben wir, da unsere Versuchsthiere nur dann ausgesprochene Schwächung der Bewegungen zeigten, wenn sehr grosse Dosen applicirt wurden, die Einführung in den Arzneischatz nicht befürworten zu können, bis etwa das die Wirkung der *Semina Wrightiae antidysentericae* bedingende Alkaloid in einem ganz genaue Dosirung zulassenden reinen Zustande dargestellt ist. Auch dann würde es noch zweifelhaft sein, ob dieses irgend welche Vorzüge vor anderen auf die Motilität besonders wirkenden Stoffen haben würde. Es ist überhaupt Pflicht des Pharmakologen, den Arzneischatz vor Ueberflüssigem zu sichern, und seine Bestrebungen müssen eher dahin gerichtet sein, auf Vorurtheil und Tradition beruhende *Superflua* aus dem Arzneivorrath zu diminuiren, als Neues darin einzuführen.

Ueber den unterirdischen Gletscher auf der Dornburg bei Nassau.

Ueber diese merkwürdige Naturerscheinung schreibt die „Mittelrheinische Ztg.“ Folgendes: Gegenwärtig, Mitte Februar, liegt trotz der abnormen Witterung des vergangenen Winters noch Schnee am Eingange der Stollen, und zwar bis fast an das Mundloch derselben, trotzdem die Sonne doch in letzter Zeit mit auffallender Kraft gerade dorthin trifft. Die Klüfte des Gerölles sind trotz der vielen warmen Regengüsse, welche unmittelbar in die Klüfte einströmen, mit Eis ausgefüllt. Eben so liegt vor dem Mundloche der Stollen Eis und ist der Boden und die Klüfte der Seitenwände derselben mit Eis ausgefüllt. Dieses Eis hält sich nun bis zur heissen Jahreszeit, von wo an es zuzunehmen beginnt, sobald der Ver-

dunstungsprocess mit seiner Intensivität beginnt, indem sich dann der niederfallende Regen und die aus dem Berge dringende Feuchtigkeit als Eis auf Boden und Seitenwände der Stollen niederschlägt. Eine für die Wissenschaft höchst interessante Frage, welche bis jetzt noch nicht hat beantwortet werden können, stellt Director E. Thomä in seiner eben so interessanten wie ausführlichen Abhandlung „Das unterirdische Eisfeld und die warmen Luftströme bei der Dornburg“: „Wie kommt es, dass das Thermometer in den Löchern des Eisfelds, in welchen die atmospärische Luft einströmt (am Fusse des Berges — während der Beobachtungen im Winter), constant 3 Grad unter 0 zeigen konnte, während die Luft im Freien mehrere Tage nur zwischen + 1 und 3⁰ R. wechselte und selbst in der kältesten Nacht kaum unter 0⁰ sank? Für die beabsichtigte industrielle Ausnutzung der Effecte des Phänomens ist diese Erscheinung von grösstem Vortheil.“ Im Interesse der Wissenschaft läge es, dieses so interessante Naturräthsel, welches sich auf der Dornburg zeigt, noch weiter nachzuspüren und dessen gewisse Lösung endlich herbeizuführen. (*Bl. f. Hdl. u. Gew. 1866.*) *B.*

Ueber die Waldwollfabrikate.

Die als „Waldwollfabrikate“ gegen Rheumatismus und Gicht empfohlenen, in Thüringen angeblich aus Fichtennadeln gefertigten Artikel aller Art, wie rohe Waldwolle zum Polstern, Flanell, Unterkleider, Strümpfe, Handschuhe u. s. w. erregten auf der Merseburger Industrieausstellung Aufmerksamkeit, da hier die Rohproducte, d. h. das spinn- und webbare Material, von den Kiefernadeln an bis zu den feinsten Wattenstoffen ausgestellt waren. Nach den Untersuchungen von Dr. Carl Müller in Halle bestehen aber die Fabrikate aus einem Gemisch von Schafwolle, Baumwolle und zum allerkleinsten Theil aus sog. Waldwolle, getränkt mit den aromatischen Extracten der Kiefernadeln; sie werden daher gegen Rheumatismen etc. gerade so specifisch wirksam sein wie andere halbwollene Zeuge. (*Bl. f. Hdl. u. Gew. 1866.*) *B.*

III. Monatsbericht.

Kalisalpeter und Natronsalpeter.

Man löst nach Gräger Pottasche in ihrem 12fachen Gewichte Wasser auf (bezogen auf den Gehalt an reinem kohlensauren Kali), bringt die Auflösung zum Kochen und setzt die nöthige Menge in einem dünnen Brei verwandeltes Kalkhydrat hinzu, lässt klar absetzen, zieht ab und deplacirt den kohlensauren Kalk auf einem geeigneten Filtrirbottiche mit mehreren Siebboden, vermischt alle Laugen und prüft sie auf ihren Kali- und Chlorcaliumgehalt. Nach den gefundenen Mengen dieser beiden Kaliverbindungen berechnet man alsdann die nothwendige Menge von Chilisalpeter mit Rücksicht auf seinen Gehalt an reinem salpetersauren Natron. Nach Feststellung der gegenseitigen Gewichtsverhältnisse löst man den Chilisalpeter in der Kalilauge auf und kocht in einem blanken eisernen Kessel bei lebhaftem Feuer auf 40—42° B., heiss gemessen, ein, schöpft und rührt bis zum Erkalten, worüber je nach den Mengen, die man in Arbeit genommen, und nach der Localität, bis zu 6 Tage vergehen. Der abgeschiedene Kalisalpeter wird auf eiserne Deplacirungsapparate gebracht, gut abtropfen gelassen, zusammengedrückt und mit wo möglich destillirtem Wasser ausgewaschen; die abgeflossenen Laugen werden sofort in den Kessel zurückgebracht, wieder bis zum Erscheinen einer Salzhaut eingekocht und der sich hiernach beim Erkalten ausscheidende Salpeter wie bei der ersten Krystallisation behandelt. Ein ferneres Eindampfen der Lauge, um nochmals Salpeter krystallisiren zu lassen, ist nicht lohnend. Man verdünnt daher die Lauge so weit, dass sie etwa noch 5 Proc. Natron enthält und muss hier mittelst Kalk von Neuem ätzend machen. Aber auch jetzt empfiehlt es sich nicht, die Lauge wieder einzukochen, um noch den darin enthaltenen Salpeter, gegen

25 Proc. der Gesammtmenge, zu gewinnen. Zur Gewinnung dieses Salpeters und zugleich auch eine vollständige Trennung desselben vom Natron zu bewirken, versetzt man die Lauge mit etwa 8 Mal so viel gebleichtem Palmöl, Harz oder Oelsäure, und kocht das Ganze zu Seife, welche sich nach ihrer Bildung von selbst auf der Salpeterlauge abscheidet. Die gewonnene Seife ist eine gut verkäufliche Waare, wenn man es nicht vortheilhaft finden sollte, mit der Salpeterfabrikation eine Seifenfabrik zu verbinden. Die Unterlauge von der Seife liefert jetzt beim Einkochen den noch rückständigen Salpeter, er besitzt gewöhnlich eine gelbliche Farbe, wird aber bei dem folgenden Umkrystallisiren vollkommen weiss. (*Deutsche Industrztg. 1865. S. 134.*) *B.*

Ueber die Löslichkeit des salpetersauren Natrons.

Maumené hat die, eine unbegreifliche Unregelmässigkeit zeigenden Angaben Marr's über obigen Gegenstand geprüft und dabei die folgenden Resultate erhalten:

100 Theile Wasser lösen geschmolzenes salpetersaures Natron

bei 0⁰	70,94	Theile
„ 10⁰	78,57	„
„ 20⁰	87,97	„
„ 30⁰	98,26	„
„ 40⁰	109,01	„
„ 50⁰	120,00	„
„ 60⁰	131,11	„
„ 70⁰	142,31	„
„ 80⁰	153,72	„
„ 90⁰	165,55	„
„ 100⁰	178,18	„
„ 110⁰	194,26	„
„ 119⁰	4213,43	„

(*Compt. rend. T. 58. p. 81.*) *Bkb.*

Kohlensaures Natronkali.

Dieses Doppelsalz wurde H. von Fehling aus einer Salpeterfabrik und einer Blutlaugensalzfabrik zugeschickt. In ersterer war es aus den Mutterlaugen des Kalisalpeters durch Umsetzung von Natronsalpeter mit

Pottasche, in letzterer aus der Mutterlauge von Blutlaugensalz erhalten. Das Salz hatte die Zusammensetzung $KO, NaO, 2\,CO^2 + 12\,HO$, enthielt also gleiche Atome Kali und Natron. Es verwitterte in trockener Luft, löste sich leicht in Wasser, liess sich aber nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren. (*Annal. der Chem. und Pharm. CXXX. 247—248.*) *G.*

Versuche über die Sodabereitung.

Köhlreuter's Vorschlag, Soda durch Wechselzersetzung von Glaubersalz und kohlensaurem Baryt zu bereiten, erkannten schon Erdmann und Buchner als unpraktisch, indem die Zersetzung nur unvollkommen statt findet. Wagner hat deshalb empfohlen, eine Lösung von 2fach kohlensaurem Baryt anzuwenden. C. Brunner modificirt dies Verfahren auf folgende Weise.

Bringt man in eine Lösung von 1 Th. wasserfreiem Glaubersalze in 30—40 Th. Wasser 2 Th. künstlich bereiteten Baryt und lässt durch die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umrühren oder Schütteln einen mässigen Strom kohlensauren Gases streichen, so geschieht die Zersetzung in nicht langer Zeit. Die vom entstandenen schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung giebt mit Chlorbaryum nicht die geringste Trübung; sie enthält nur zweifach-kohlensaures Natron nebst wenig zweifach-kohlensauren Baryts. Durch Kochen wird unter Entwickelung von Kohlensäure letzterer niedergeschlagen und durch Abdampfen der filtrirten Lösung zur Trockne vollkommen reines, kohlensaures Natron erhalten, dessen Gewicht genau die theoretische Menge beträgt.

Zur technischen Ausführung dieses Verfahrens empfiehlt sich der Witherit, den man möglichst feingemahlen, am besten geschlemmt und im Ueberschusse zusetzt (etwa die vierfache Menge des wasserfreien Glaubersalzes).

Die Procedur der Sodabereitung würde demnach folgende sein: Kochsalz wird durch Behandeln mit Schwefelsäure in Glaubersalz verwandelt und die dabei frei werdende Salzsäure zur Entwickelung von Kohlensäure aus kohlensaurem Kalke benutzt. Letztere wird gehörig gewaschen und in die mit kohlensaurem Baryt versetzte Auflösung von Glaubersalz geleitet; der schwefelsaure Baryt von der Lösung des kohlensauren Natrons getrennt, ausgewaschen, getrocknet und durch Glühen mit Kohle

wieder zersetzt. Ausser der zur Zersetzung von Kochsalz nöthigen Schwefelsäure kommen hiernach Materialien von grossem Werthe nicht in Anwendung. Allerdings reicht die durch Zersetzung von Kochsalz erhaltene Salzsäure nicht aus zur Herstellung der nöthigen Kohlensäure, doch besitzt die Technik Mittel genug, um dies Deficit zu decken. Eine weitere Prüfung dieses Verfahrens muss dessen Werth entscheiden. (*Polyt. Journ. Bd. 176. 1865.*)

B.

Ueber ein neues Natronphosphat und das Vorkommen von Vanadinverbindungen in Sodalaugen.

Man hat in verschiedenen Sodafabriken die Bemerkung gemacht, dass das bei der Darstellung der käuflichen Soda aus den Laugen vor vollständigem Eindampfen auskrystallisirende kohlensaure Natron mit kleinen gelben und rothen Krystallen gemengt ist, welche, wie Schöne fand, einem Gehalte an Vanadin ihre Färbung verdanken. Bis jetzt ist es nicht gelungen, diese kleinen Krystalle, welche Octaëder und octaëdrische Aggregate bilden, von den übrigen Salzen, in denen sie sparsam eingemengt sind, so zu trennen, dass sich über ihre Natur etwas Bestimmtes sagen liesse, namentlich ob sie, was wahrscheinlich ist, in die Kategorie jener merkwürdigen Verbindungen von Phosphorsäure, Vanadinsäure (Kieselsäure) und Natron gehören, welche Berzelius beschrieben hat. Denn Rammelsberg fand Phosphorsäure in diesen Krystallen wie überhaupt in der ganzen Salzmasse, welche wesentlich aus kohlensaurem Natron, kieselsaurem, unterschwefligsaurem Natron und Chlornatrium besteht. Behandelt man die ganze Masse mit Wasser, filtrirt das aus Kieselsäure, Schwefeleisen etc. Bestehende ab, und lässt sie in der Kälte krystallisiren, so erhält man zuerst drittelphosphorsaures Natron in Krystallen. Allein dies ist ein neues, bisher unbekanntes Hydrat, welches sich im Aeussern von dem 24 At. Wasser enthaltenden sehr unterscheidet. Es bildet farblose durchsichtige reguläre Octaëder *), deren Kantenwinkel 109⁰ 8′ — 16′ — 23′ — 38′ — 46′ gefunden wurden. Sie sind einfach lichtbrechend, also sicher regulär. An der Luft sind sie vollkommen beständig, verwittern nicht im mindesten;

---

*) Briegleb hat bekanntlich ein Doppelsalz von 1 Atom (3NaO) PO^5 + 24 aq und NaFl ebenfalls in Octaëdern dargestellt.

ihre Auflösung reagirt stark alkalisch, und giebt mit Silbersalzen einen gelben Niederschlag und ein neutrales Filtrat. Bei etwa 100⁰ schmelzen sie in ihrem Krystallwasser, verlieren aber das letzte Atom erst beim Glühen. In der Glühhitze schmilzt das wasserfreie Salz, welches nach dem Wiederauflösen sich gegen Silbersalz wie vorher verhält und frei von kohlensaurem Natron ist. Nach der Phosphorsäure-, Natron- und Wasserbestimmung enthält das Salz

		Sauerstoff	
Natron.........	28,12	7,45	3,2
Phosphorsäure ..	20,46	11,49	5
Wasser........	51,17	45,48	19,8
	99,65.		

Die Formel $(3\,NaO)\,PO^5 + 20$ aq verlangt: 27,04 NaO, 2 O, 64 PO^5, 52,32 HO, — 1 At. Wasser = 2,61 Proc. ist nach dem zuvor Erwähnten fester gebunden als die übrigen 19 Atome. Das bisher bekannte Drittel-Phosphat des Natrons enthält bekanntlich 24 At. Wasser. Es krystallisirt in sechsseitigen Prismen mit gerader Endfläche, ob es aber symmetrische, wie Graham sagt, oder reguläre sind, ist noch nicht entschieden; Rammelsberg hat für die Kantenwinkel $119^0\ 55' - 121^0\ 30'$, oft nahe 120^0 erhalten, und eine optische Prüfung muss entscheiden, ob die Prismen 2- oder 6gliedrig sind. Nach Graham schmilzt das Salz beim Glühen nicht, nach Rammelsberg's Versuchen sintert es stark zusammen. Nach Gerhardt hält es bei 100^0 gleichfalls 1 At. Wasser zurück, d. h. 2,37 Proc., da aber Gerhardt 5,2 Proc. angiebt, so würde dies, wenn die Zahl richtig ist, eher 2 At. (4,74 Proc.) entsprechen. Dieses Wasser soll vollständig beim Glühen entweichen, während nach Graham's Angabe im geglühten Salze noch 1 Proc. Wasser enthalten sein kann, dessen Entfernung ein Zerreiben und wiederholtes Glühen erfordert.

Die Zusammensetzung ist:

			Graham
3 At.	Natron........	24,48	24,50 — 24,81
1 „	Phosphorsäure	18,68	18,60
24 „	Wasser.......	56,84	56,03
		100.	

Das haben beide Hydrate mit einander gemein, dass sie beim Umkrystallisiren an der Luft durch den Einfluss der Kohlensäure zum Theil zersetzt werden, wobei halbphosphorsaures Natron anschiesst, die Mutterlauge aber

kohlensaures Natron enthält. Das erstere zeichnet sich durch die Leichtigkeit, mit welcher es verwittert, und die ihm eigene Krystallform aus. Das aus dem octaëdrischen Drittel-Phosphat erhaltene hatte alle Eigenschaften und auch die Zusammensetzung des gewöhnlichen phosphorsauren Natrons. Rammelsberg erwähnt, dass das krystallisirte Drittel-Phosphat und das aus ihm erhaltene Halb-Phosphat Spuren von Vanadin enthielten. Diesem Umstande schreibt er es zu, dass das letztere nach dem Glühen einen gelblichen Silberniederschlag giebt, und auch die geglühte pyrophosphorsaure Magnesia öfter gelblich erscheint. (*Berl. akad. Ber. — Chem. Centrbl. 1865. 12.*)

B.

Ein vereinfachtes Verfahren, das Lithium, Rubidium, Cäsium und Thallium aus dem Lithionglimmer zu gewinnen,

theilt A. Schrötter mit. Der Lepidolith wird zuerst geschmolzen, und zwar ohne allen Zusatz, worin eben das Wesentliche und Vortheilhafte dieser Methode liegt. Derselbe schmilzt bei der Rothglühhitze unter beträchtlichem Aufschäumen; man muss daher die Masse im Tiegel öfters umrühren. Ist eine Partie gehörig geschmolzen, so nimmt man sie mit einem eisernen Löffel aus dem Tiegel und kühlt sie in Wasser rasch ab. Es kann dann sogleich eine neue Menge des Minerals eingetragen werden, ohne dass es nothwendig ist, den Tiegel aus dem Feuer zu heben. Am besten würde sich zu dieser Operation im Grossen ein Flammofen eignen, von der Einrichtung, wie sie Kuhlmann zum Schmelzen des Wasserglases angegeben hat. Die so erhaltene milchweisse, zum Theil ganz durchsichtige glasartige Masse, deren Dichte 2,375 beträgt, wird nun fein gepulvert und dann geschlämmt. Sie giebt schon an das Schlämmwasser etwas von den darin enthaltenen Alkalien ab, aber nur wenig; man kann das Schlämmwasser bei den folgenden Operationen benutzen. Die geschlämmte breiige Masse wird nicht getrocknet, sondern derselben unmittelbar unter stetem Umrühren nach und nach die Hälfte der ganzen Menge von Salzsäure zugesetzt, die zur vollständigen Aufschliessung des Minerals nothwendig ist. War der Brei zu dickflüssig, so wird er nach einiger Zeit ganz fest, was vermieden werden muss; man setzt daher vorher noch eine genügende Menge

Wasser zu. Nach 24 Stunden wird die Masse unter fortwährendem Umrühren bis nahe zum Kochen erhitzt und dann der noch übrige Theil der Salzsäure zugesetzt. Nachdem diese durch mehrere Stunden auf die Masse gewirkt hat, ist der grössere Theil der Kieselerde abgeschieden und zwar wegen längerer Einwirkung der Säure mehr pulvrig als gelatinös. Um zu sehen, ob die Menge der angewandten HCl genüge, setzt man dem Filtrate von einer Probe der Masse einige Tropfen kohlensauren Natrons zu; bewirken schon diese einen bleibenden Niederschlag, so ist zu wenig HCl vorhanden, braucht man jedoch, um einen solchen zu erhalten, mehr davon, so wurde bereits die Säure im Ueberschuss zugesetzt. Für 1 Th. Lepidolith bedarf man ungefähr 2 Th. Salzsäure von 1,20 Dichte. Zu der noch heissen Masse wird nun Salpetersäure zugesetzt, um das Eisen vollständig in Oxyd umzuwandeln; hierzu kann man sich auch des unterchlorigsauren Natrons bedienen. Die nach der Behandlung mit HCl ausgeschiedene Kieselsäure löst sich leicht in einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natron, bis auf einen geringen Rückstand, der grösstentheils aus Quarz besteht, welcher dem Minerale beigemengt war. Die lösliche Kieselerde bildet ein nicht werthloses Nebenproduct bei diesem Processe.

Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit ist durch die vorhergegangene Operation so weit verdünnt, dass aus derselben durch Zusatz von kohlensaurem Natron nur Fe^2O^3, Al^2O^3, CaO, MgO und MnO gefällt werden, während alles Lithion in Lösung bleibt. Hat man die Fällung bei kochender Flüssigkeit vorgenommen, so wird der grösste Theil der genannten Oxyde daraus entfernt und die Lösung enthält nur noch die Chloride des Lithium, Rubidium, Cäsium, Thallium, Kalium und Natrium, sehr wenig Kieselerde und eine geringe Menge von schwefelsauren Kalisalzen, deren SO^3 von dem angewandt rohen kohlensauren Natron herrührt. Zur Fällung der Base Fe^2O^3, Al^2O^3 etc. wendet man natürlich nicht viel mehr von NaO, CO^2 an, als eben hierzu erforderlich ist.

Das alkalisch reagirende Filtrat wird in einem eisernen Gefässe eingedampft, wobei sich noch etwas MgO, CO^2 und MnO, CO^2 abscheiden, nach deren Entfernung man die Flüssigkeit mit HCl schwach sauer macht und dann von einer gesättigten Lösung von Kaliumplatinchlorid in Wasser etwas mehr hinzusetzt, als nach einer vor-

läufig gemachten Bestimmung nöthig ist, um alles Rubidium, Cäsium und Thallium in die entsprechenden Platinverbindungen zu verwandeln. Die vorläufige Bestimmung der Menge der zuzusetzenden Kaliumplatinchloridlösung muss jedoch mit $PtCl^2$ geschehen, da die Abscheidung der letzten Portionen des Rubidiums durch Kaliumplatinchlorid nur langsam und schwierig erfolgt. Je mehr nämlich eine Flüssigkeit Kaliumchlorid enthält, desto weniger ist Kaliumplatinchlorid darin löslich, so dass eine ganz concentrirte Lösung von KCl nur Spuren der Platinverbindung zu lösen vermag. Es lässt sich daher das $KCl, PtCl^2$ aus seiner Lösung in Wasser fast gänzlich fällen, wenn man eine genügende Menge von KCl zusetzt und dieselbe dann so weit abdampft, bis dieselbe herauszukrystallisiren beginnt.

Da nun der Gehalt der obigen Lösung an KCl in dem Masse wächst, als sich Rubidium etc. durch das zugesetzte $KCl, PtCl^2$ ausgeschieden hat, so geschieht es, dass sich neben dem Rubidium Platinchlorid etc. zugleich auch $KCl, PtCl^2$ auszuscheiden beginnt, so dass die Flüssigkeit noch Rubidium enthält, während doch schon neben dem Rubidiumsalz auch Kaliumplatinchlorid herausfällt. Man muss daher die kalk gesättigte $KCl, PtCl^2$lösung zu der vorher erhitzten Flüssigkeit mischen und sie dann bis zum Herauskrystallisiren der KCl eindampfen. Hierbei wird das sich mit ausscheidende $KCl, PtCl^2$ nach und nach in Rubidiumplatinchlorid umgesetzt und man gelangt so zu einer möglichst vollständigen Abscheidung des Rubidium etc. Indessen muss man immer noch die Flüssigkeit auf Rubidium mittelst des Spectralapparats untersuchen und wenn sie davon noch enthält, eine neue Abdampfung unter Zusatz von etwas Kaliumplatinchloridlösung vornehmen. Obwohl die vollständige Abscheidung der genannten Metalle durch dieses Salz, welches hierzu zuerst von Lefêvre vorgeschlagen wurde, mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist, so muss sie doch der fractionirten Fällung mit Platinchlorid weit vorgezogen werden, weil die Arbeit doch noch eine geringere ist und man mit einer weit kleineren Menge von Platin ausreicht. Das durch die vorhergehenden Operationen abgeschiedene Gemenge von Rubidium-, Cäsium- und Thalliumplatinchlorid wird abgesondert und für sich weiter behandelt. Aus dem Filtrate erhält man das überschüssig zugesetzte Platin am besten durch Schwefelammonium wieder.

Es ist dieses Verfahren der Anwendung des Zinks

oder Traubenzuckers bei weitem vorzuziehen. Aus der vom Platinsulfid getrennten Flüssigkeit ist nun das Lithion zu gewinnen. Dies geschieht, indem man dieselbe concentrirt und das Lithion mit kohlensaurem Natron als kohlensaures Salz fällt. Hat man hierbei vorher das NaCl und KCl durch Herauskrystallisiren grösstentheils entfernt und das Ammoniak durch Zusatz von Aetznatron vertrieben, so kann man die Mutterlauge, aus der das Lithion gefällt wurde und die immer noch etwas Lithion neben überschüssiger NaO, CO^2 enthält, bei der nächsten Operation wieder verwenden. Hinsichtlich der Bearbeitung des Glimmers von Zinnwald gilt was vom Lepidolith angeführt wurde, da beide Mineralien im Ganzen genommen, dasselbe Verhalten zeigen. Der Glimmer schmilzt jedoch leichter, schäumt dabei weniger auf als der Lepidolith und giebt eine dunkelgrüne glasartige Masse, deren Dichte 2,27 beträgt. Da derselbe weit mehr Eisen enthält als der Lepidolith, so ist es vortheilhafter, die Oxydation desselben mit unterschlorigsaurem Natron als mit NO^5 zu bewirken. Die weitere Behandlung bleibt dieselbe.

Nach Schrötter's Analysen enthält der Lepidolith 3,19 Proc. Lithion (= 1,476 Proc. Lithium entsprechend 7,8 Proc. LiO, CO^2), 0,536 Proc. cäsiumhaltiges Rubidiumoxyd und 0,006 Proc. Thallium. 100 Th. quarzfreier Lepidolith enthalten nach ihm 51,746 Th. Kieselerde und erleiden beim Schmelzen 1,513 Proc. Glühverlust. Im quarzfreien Glimmer von Zinnwald fand Schrötter 49,782 Proc. Kieselerde, 0,75 Proc. cäsiumhaltiges Rubidium, 0,814 Proc. Lithium und 0,0065 Procent Thallium. Das hieraus gewonnene Rubidium ist reicher an Cäsium als das aus Lepidolith gewonnene. (*Wiener Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Math.-naturw. Classe. L. Bd. II. Heft. II. Abth. S. 268—284.*) *H. Ludwig.*

Ueber die Trennung von Rubidium und Cäsium in Form der Alaune

hat Joseph Redtenbacher Versuche veröffentlicht.

Die bisherige Trennungsmethode von K, Rb und Cs beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Platindoppelsalze. Diese von Bunsen, dem Entdecker dieser Metalle, zuerst gefundene Methode bietet die Schwierigkeit der Schwerlöslichkeit der genannten Platinsalze,

so dass, wenn man grössere Mengen von Material bearbeitet, man grosse Mengen von Flüssigkeit zu bewältigen hat und dass, selbst wenn man fractionirt arbeitet, die Anwendung von Platin den Vorgang kostspielig macht und die fabrikmässige Darstellung von vornherein hindert.

Die Trennung als weinsaure Salze setzt die vorherige Anwendung der Platinsalze voraus.

Redtenbacher versuchte, ob nicht die verschiedenen Alaune von K, Rb und Cs durch fractionirte Krystallisation sich trennen liessen und diese Versuche gelangen.

In der chemischen Fabrik des Herrn Dr. Würth stellt Dr. Schorm Lithionpräparate aus dem mährischen Lepidolith von Roczna in grossem Massstabe dar. Von ihnen erhielt Redtenbacher das Material zu seinen Versuchen. Bei Bearbeitung der Rückstände, aus welchen das LiCl ausgezogen war, um daraus mit Platinsalz das Cs und Rb zu gewinnen, fiel die Ausbeute, den bisherigen Erfahrungen entgegen, so geringe aus, dass auf einen Verlust dieser Metalle in den Operationen der Fabrik geschlossen werden musste, da auf einen ungeheueren Ueberschuss von Kalium ganz unbeträchtliche Mengen von Rubidium und nur Spuren von Cäsium sich vorfanden. Der Lepidolith wird in der genannten Fabrik mit Schwefelsäure aufgeschlossen, die geglühte Masse mit Wasser ausgezogen, die wässerige Lösung zur Krystallisation eingedampft, um die meiste Thonerde als Alaun zu entfernen. Wenn man die Schwerlöslichkeit der Alaune im Verhältnisse der Zunahme des Aequivalents ebenfalls zunimmt, so mussten in den ersten Alaunkrystallisationen obiger Fabrik sich vorzüglich Rubidium und Cäsium finden. Die ersten Alaunproben, welche Redtenbacher aus der Fabrik erhielt, gaben schon ohne vorheriges Umkrystallisiren das deutlichste Spectrum von Rubidium und Cäsium.

Es wurden hierauf 37 Pfd. Alaun in Arbeit genommen und daraus durch eine Reihe von Krystallisationen aus Wasser $^1/_4$ Pfd. reiner Cäsiumalaun, $^1/_2$ Pfd. reiner Rubidiumalaun und 2 Pfd. eines vollkommen kalifreien Gemenges von Rubidium- und Cäsiumalaun erhalten, welches erst später aufgearbeitet werden soll. In der Mutterlauge fand sich als das leichtest lösliche Salz auch der Thalliumalaun mit starkem Eisenoxydgehalte.

Bei dieser Veranlassung wurden einige Eigenschaften des Rubidium- und Cäsiumalauns näher untersucht. Schon Bunsen beobachtete die Krystallgestalt derselben als

tesseral. Dr. Tschermak untersuchte ausgesuchte Krystalle derselben, welche ihm Redtenbacher hierzu übergeben hatte.

Die Krystalle des Rubidiumalaunes sind reguläre Octaëder, deren Kanten und Ecken durch die Flächen des Rhombendodekaëders und Hexaëders schwach abgestumpft erscheinen; nur selten sieht man die Flächen des Pentagonaldodekaëders.

Der Cäsiumalaun zeigt ebenfalls tesserale Krystalle, die oft sehr flächenreich sind, dabei aber ebenfalls immer die Flächen des Octaëders aufweisen. Eine häufige Combination ist die des Octaëders mit dem Pentagonaldodekaëder, in welcher sich die beiden Formen oft das Gleichgewicht halten, so dass die bekannte mit 20 Dreiecken begrenzte Gestalt ergiebt. Sonst sieht man das Octaëder mit den Flächen des Hexaëders, Pentagonaldodekaëders und mit dem Ikosetetraëders.

Eigenthümlich ist für den Cäsiumalaun das beständige Auftreten der Flächen des Pentagonaldodekaëders, die bei dem Kalialaun nur ausnahmsweise vorkommen, wenn derselbe aus einer salzsauren Lösung krystallisirt.

Das specifische Gewicht von Cäsiumalaun wurde = 2,003 gefunden, das des Rubidiumalauns = 1,874, während Kopp das des Kalialauns = 1,724 fand. So wie das Aequivalent des Rb das mittlere von dem des K und Cs ist, so ist dasselbe Verhältniss in der Dichte ihrer Alaune, denn $\frac{1,724 + 2,003}{2} = 1,863$.

Beide Alaune sind in kochendheissem Wasser sehr leicht löslich, dafür aber in kaltem Wasser viel schwerer löslich als Kalialaun. 100 Th. Wasser lösen bei 16° C.: 2,271 Th. Rubidiumalaun, oder 1 Th. Rubidiumalaun löst sich bei 16° C. in 44 Th. Wasser und die Lösung hat ein spec. Gew. = 1,0125.

100 Th. Wasser bei 17° C. lösen 0,6188 Th. Cäsiumalaun, oder 1 Th. Cäsiumalaun löst sich bei 17° C. in 160 Th. Wasser und die gesättigte Lösung hat bei 17° C. ein spec. Gew. = 1,0036. Poggiale fand für Kalialaun folgende Zahlen:

100 Th. Wasser bei 17° C. lösen 13,5 Th. Kalialaun, oder 1 Th. Kalialaun bei 17° C. löst sich in 7,4 Theile Wasser.

Die Löslichkeit dieser 3 Alaune bei 17° C. verhält sich zu einander wie

13,5 (K) : 2,27 (Rb) : 0,6188 (Cs)

oder in ganzen Zahlen ausgedrückt wie

22 (K) : 4 (Rb) : 1 (Cs)

während die Löslichkeit der Platinsalze dieser Metalle sich nach Bunsen verhält

	K	Rb	Cs
bei 17° C.	15	2	1
„ 100° C.	14	1,7	1.

Die Alaune bieten also den Vortheil, dass sie in heissem Wasser sehr leicht löslich, in kaltem Wasser aber ziemlich schwerlöslich und dass ihre Löslichkeitsdifferenzen grösser sind, als die der Platinsalze. Man hat also geringere Mengen von Flüssigkeit zu bearbeiten und die Trennung gelingt leichter.

Wenn bei Darstellung der jetzt so häufig gebrauchten Lithionsalze der vorher nach Schrötter geschmolzene Lepidolith statt mit HCl mit SO^3 aufgeschlossen wird, so können die Fabriken den Chemikern schon reine Rubidium- und Cäsiumsalze liefern, vorausgesetzt, dass sie das Spectroskop dabei anwenden.

Zur Reinigung des käuflichen Kalium- und Cäsiumhaltigen Chlorrubidiums verwandelt man es mit Hülfe von Ammoniakalaun in die entsprechenden Alaune und trennt diese durch Umkrystallisiren. Man rechnet für die anzuwendende Menge Salz die äquivalente Menge von Ammoniakalaun, löst letzteren in so viel Wasser als er bei 17° C. zur Lösung braucht, setzt dann das Rubidium- und Cäsiumsalz zu, kocht auf bis zur Lösung des letzteren und lässt durch Erkalten krystallisiren. Die Krystallisation wird gestört, um kleine Krystalle zu erhalten. Diese werden abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und noch einmal umkrystallisirt. So gelingt es oft mit dieser zweiten Krystallisation schon ein reines Salz zu erhalten.

Es erklärt sich dies aus der Löslichkeit der Salze.

Es lösen sich nämlich bei 17° C. in 10 Th. Wasser

0,619	Th.	Cäsiumalaun $CsO,SO^3 + Al^2O^3,3SO + 24HO$,
2,27	„	Rubidiumalaun $RbO, SO^3 + Al^2O^3, 3SO^3 + 24 HO$,
12,7	„	Ammoniakalaun $H^4NO,SO^3 + Al^2O^3, 3 SO^3$ 24 HO, (darin 1,74 Th. H^4NO, SO^3)
13,5	„	Kalialaun $KO, SO^3 + Al^2O^3, 3 SO^3 + 24HO$, (darin 2,85 Th. KO, SO^3)
11,3	„	schwefelsaures Kali KO, SO^3,
33,3	„	Chlorkalium KCl,

37,7 Th. Chlorammonium H^4NCl und
50,0 „ schwefelsaures Ammoniak H^4NO, SO^3.
(*Wien. Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. Math.-naturw. Classe. LI. Bd. III. H. Jahrg. 1865. März. II. Abth. S. 247—251.*) *H. Ludwig.*

Zur Bestimmung des Kalkes als Aetzkalk;
von Franz Stolba in Prag.

Der Verfasser bedient sich zu seinen Versuchen einer aus sechs gewöhnlichen einfachen Bunsen'schen Brennern construirten Gaslampe, in welcher die Brenner in einem Kreise von 112 Millim. Durchmesser stehen. Um die Hitze gehörig zusammen zu halten, wendet derselbe einen bereits vielfach empfohlenen Schornstein von Eisen oder Thon zum Zusammenhalten der Flammen an und setzt auf denselben den Platintiegel im Platintriangel. Quantitäten von Kalk, welche 1 Grm. nicht übersteigen, erhitzt man 10—15 Minuten lang im vollen Gasstrome und kehrt dann mittelst eines Platindrähtchens, welches am Ende gebogen ist, den lose zusammenhängenden Kuchen der Art um, dass die Theile, welche früher unten lagen, nun oben auf kommen, glüht abermals 10—15 Minuten, lässt erkalten und wiegt. Auf diese Weise erhielt der Verf. bei der erwähnten Menge den Kalk stets vollkommen ätzend. Es zeigte sich bei wiederholtem Glühen das Gewicht als constant und Salzsäure entwickelte keine Spur von Kohlensäure.

Mengen über 1—2 Grm. kohlensauren Kalkes werden auf angegebene Art nicht vollständig ätzend, weil die Schicht zu hoch ist. In diesem Falle hilft man sich, indem man den kohlensauren Kalk gleichförmig am Boden und an den Seiten des Platintiegels vertheilt, so dass es sich bis auf einige Linien dem Rande des Tiegels nähert, was am besten mittelst eines runden glatten Glasstäbchens geschieht. Etwa am Glasstäbchen befindliche Theile des kohlensauren Kalkes werden mit einem Platindrahte entfernt oder an einem $^1/_4$ Quadratzoll grossen Streifen von schwedischem Filtrirpapier abgewischt, worauf man das Papier am Deckel verbrennt. Mengen über 2 Grm. ätzend zu brennen, hält der Verf. das Gasgebläse für nöthig.

Die sich dabei aufdringende Frage, ob bei dieser Bestimmung die Anwendung des Gases nicht Fehlerquellen verursacht, hält der Verf. für wohl zu beachten und

schreibt deshalb vor, sich durch besondere Versuche zu überzeugen, ob sich bei den angestellten Versuchen nicht etwa schwefligsaurer Kalk, oder durch Oxydation desselben schwefelsaurer Kalk, oder durch Reduction desselben Schwefelcalcium bildet, wodurch eine derartige Bestimmung statt genauer, wie die gewöhnliche, als kohlensaurer Kalk, nur ungenauer werden würde. Bei Anwendung des Prager Leuchtgases und bei Dauer von 40 Minuten Glühung hat Verf. derartige Producte nie gefunden. Um mehrere Gramme völlig reinen Aetzkalk darzustellen, erleichtert Herr Stolba die Ausbeutung der Kohlensäure, indem er den Tiegelinhalt 10—15 Minuten lang stark glüht, nach vollständigem Erkalten den Tiegel schief stellt und mittelst eines Glasstäbchens so viel Wasser in Tropfen einfallen lässt, dass der Tiegelinhalt gleichförmig befeuchtet wird. Dabei entstand Kalkhydrat und die Masse erhitzte sich bedeutend. Man bedeckt nun den Tiegel mit seinem Deckel und bringt ihn in eine gleiche Höhe mit der möglichst kleinen Flamme des Bunsen'schen Brenners und erwärmt nun den übergreifenden Theil des Deckels so, dass sich der Tiegel von oben nach unten erhitzt, das Austrocknen allmälig von Statten ging und jeder Verlust vermieden wurde. Der trockene Inhalt wurde dann heftig geglüht und auf diese Weise der gewünschte Zweck auch bei etwas niederer Temperatur erreicht. Man thut dabei am besten, wenn man vor dem jedesmaligen Glühen den Tiegelinhalt in einer Achatreibschale gleichförmig mengt, damit alle Theile mit der heissesten Stelle in Berührung kommen und dann so den gewünschten Zweck auch bei grossen Mengen möglichst vollständig erreichen. (*Dingl. Journ. 1865. H. 5. S. 381.*)

Bkb.

Ueber den Phosphorit aus Spanien.

Dieses Mineral ist nach Fordes folgendermassen zusammengesetzt:

Fluorcalcium........	8,01
Chlorcalcium........	0,16
Kalk................	41,03
Magnesia...........	0,12
Thonerde...........	1,75
Eisenoxyd..........	1,19
Phosphorsäure.......	44,12
Schwefelsäure.......	Spur

Kohlensäure.........	0,40
Unlösliches	1,41
Wasser.............	1,44
	99,63.

(*Philos. Mag. 1865. — Chem. Centrbl. 1865. 33.*) *B.*

Ueber die Darstellung des Magniums;
von Reynolds.

Das Magnesium entwickelt bei der Verbrennung ein sehr weisses intensives Licht, welches eine starke chemische Wirkung ausübt. Es ist daher zu photographischen Zwecken vorgeschlagen worden und wird ohne Zweifel auch noch andere Anwendung als Beleuchtungsmaterial finden. Es handelt sich nur um eine wohlfeilere Darstellung des Metalls. Sonstadt hat ein Patent darauf genommen. 5 Th. des Doppelsalzes aus Chlormagnesium und Chlorkalium werden in einem eisernen Tiegel mit 1 Th. Natrium erhitzt, wodurch das Metall reducirt wird und sich in kleinen Kugeln abscheidet. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, welches Chlorkalium und Chlornatrium auflöst und Magnesium zurücklässt.

Dies ist im Wesentlichen die Bunsen'sche Methode. Das Eigenthümliche der Sonstadt'schen besteht in der auf die Reduction folgenden Destillation des Metalls in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, wodurch eine Reinigung desselben bezweckt wird. Das Magnesium destillirt ungefähr bei derselben Temperatur wie Zink.

Man kann das Magnesium auch aus dem obenerwähnten Doppelsalze durch den galvanischen Strom reduciren. Zu dem Ende bringt man dasselbe in der Kugel einer thönernen Pfeife zum Schmelzen, während man durch das Rohr der letztern vom negativen Pole einer Galvanischen Säule einen eisernen Draht in die Masse einführt und die Oberfläche der letztern vom positiven Pole her mit einem andern Drahte berührt, der sich in ein Stückchen Gascoak endigt. Nach kurzer Zeit findet die Ausscheidung des Metalls statt.

Soll das Magnesium zur Photographie benutzt werden, so muss es die Form eines Drahtes oder dünnen Blechs haben. Es hat damit seiner geringen Ductilität wegen grosse Schwierigkeiten. Am besten gelingt das Ausziehen bei annähernder Rothglühhitze. Uebrigens hält man

die Cautelen bei dieser Arbeit geheim. Aus dem Draht wird durch Abplattung zwischen Walzen Blech dargestellt, welches sich zur Verbrennung besser eignet als der Draht selber. (*Pharmac. Journ. and Transact. II. Ser. Vol. VI. No. 9. April 1. 1865. p. 543.*) *Wp.*

Löslichkeit von Magnesia in Alkalisalzen;

nach R. Warrington.

Die wohlbekannte Thatsache, dass Ammoniaksalze die Fällung von Magnesia verhindern, lässt sich auch, wenn auch in geringerem Grade, bei den Salzen der fixen Alkalien nachweisen. Eine Lösung, die neben Chlormagnesium auch Chlorkalium oder Chlornatrium enthielt, wurde mit Kalilauge gefällt und im Filtrat auf gewöhnliche Weise die Mangnesia bestimmt. Es zeigte sich, dass in beiden Fällen die Anwesenheit dieser Salze die Magnesia vor vollständiger Fällung geschützt hatte. Nimmt man zum Fällen einen grossen Ueberschuss von Kalilauge, so können im Filtrate bloss Spuren aufgefunden werden, ganz wie auch Ammoniak in grossem Ueberschuss Magnesiahydrat trotz Anwesenheit von Ammoniaksalzen niederschlägt.

Versetzt man eine Auflösung von Magnesiasalz mit gerade so viel Salmiak und Ammoniak, dass beim Kochen kein Niederschlag entsteht, so wird das Gleichgewicht dieser Mischung alsbald bei Wasserzusatz zerstört, indem Magnesia niederfällt. Ammoniaksalze scheinen also im Verhältniss ihrer Concentration die Fällung zu verhindern. (*Chem. Soc. Journ. 1865. — Chem. Centrbl. 1865. 25.*) *B.*

Bildung von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia.

Nach E. Lesieur (*Compt. rend. T. 59.*) entsteht diese Verbindung durch zwei neue Reactionen, die von Interesse sind.

1 Aeq. phosphorsauren Ammoniak und 2 Aeq. Magnesia in der Kälte zusammengebracht, vereinigen sich direct zu dem Doppelsalz:

$$H^4NO, 2HO, PO^5 + 2MgO = H^4NO, 2MgO, PO^5 + 2HO.$$

Auch kohlensaure Magnesia giebt diese Verbindung unter Entwickelung von Kohlensäure. Durch eine ähnliche Reaction bindet die pyrophosphorsaure Magnesia Ammoniak, wenn man dieselbe mit freiem kohlensauren

Ammoniak oder mit Schwefelammonium in der Kälte zusammenbringt:

$2\,MgO, PO^5 + H^3N + HO = H^4NO, 2\,MgO, PO^5$ u. s. w.

Wenn man pyrophosphorsauren Kalk mit Magnesia sättigt, so dass die Flüssigkeit sehr schwach alkalisch ist, so entsteht ein Niederschlag, der ein Gemisch von phosphorsauren Kalk mit pyrophosphorsaurer Magnesia ist und eine der Magnesia proportionale Menge Ammoniak absorbirt unter Bildung des Ammoniakdoppelsalzes.

Diese sehr einfachen Reactionen können jedenfalls nutzbar zur Darstellung der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia für die Zwecke der Agricultur dienen. (*Journ. für prakt. Chem. Bd. 94. 2.*) *B.*

Die zweckmässigste Art, ein Mineral vorläufig auf den Gehalt an freier Thonerde für die Benutzung zur Alumimum-Gewinnung zu prüfen; nach Wedding.

Den Boden eines Porcellantiegels von etwa $5/4$ Zoll oberem Durchmesser und 1 Zoll Höhe bedeckt man mit einer schwachen Schicht Soda, schüttet darauf $1/2$ Grm. der zu untersuchenden Substanz, welche fein gepulvert und mit 2 Grm. calcinirter Soda innig gemengt ist, stampft die Masse mit dem Pistill ein und giebt nun noch eine Decke von 2 Grm. reiner Soda, die gleichfalls eingedrückt wird. Man bedeckt nun den Tiegel und erhitzt ihn über einem guten einfachen Gasbrenner, steigert die Hitze allmälig, wendet dann 20 Minuten lang einen so hohen Temperaturgrad an, dass die Natronaluminat-Bildung vor sich geht, ohne dass ein Schmelzen eintritt. Der nöthige Hitzgrad ist leicht zu bestimmen, indem man die Flamme so regulirt, dass in einem gleichen Gefässe kohlensaures Kali-Natron in Fluss kommt. Man entleert nun den Inhalt des Tiegels in ein Becherglas, nachdem man den grössten Theil der Sodadecke vorher entfernt hat, was meistenstheils ohne Verlust an Mineral geschehen kann, digerirt die Masse in dem Becherglase mit destillirtem Wasser und filtrirt. Das Filtrat fängt man in einem kleinen Becherglase von bestimmtem Querschnitt auf, säuert dasselbe schwach mit Schwefelsäure und fällt die Thonerde mit Ammoniak. Hatte man $1/2$ Grm. Bauxit oder irgend ein Präparat, dessen feiner Thonerdegehalt bekannt ist, auf gleiche Weise so behandelt und die Thonerde in einem Becherglase von gleichem Querschnitt

niedergeschlagen, so kann man die Volumina mit einander vergleichen und annähernd den Gehalt an freier Thonerde in dem zu untersuchenden Mineral erkennen, und so erfahren, ob die Wägung der Thonerde lohnt oder nicht. (*Verhandl. des Ver. z. Beförd. des Gewerbfl. in Preuss. 1864. S. 193. — Dingl. Journ. 1865. 4. Hft. S. 294.*) *Bkb.*

Ueber das auffallende Verhalten einiger Metalle zu gewissen Chloriden.

Beim Zusammenreiben von Aluminium in dünnster Blattform und Quecksilberchlorid (sog. Sublimat) findet eben so wenig eine chemische Aufeinanderwirkung statt, wie beim Zusammenreiben des letzteren mit fein zertheiltem Eisen- oder Zinkstaub. Setzt man aber einem solchen, aus circa 3 Th. Quecksilberchlorid und 1 Th. der genannten Metalle bestehenden Gemische unter Umrühren einige Tropfen Wasser hinzu, so erhitzt sich dasselbe nach Böttger's Angabe aufs heftigste und es entsteht in diesem Falle eine innige Verbindung mit dem einen oder dem anderen der genannten Metalle, d. h. ein Eisen-, Zink- oder Aluminium-Amalgam. Bringt man etwas metallisches Aluminium zu einer Auflösung von Platinchlorid, so findet schon bei gewöhnlicher mittlerer Temperatur eine Zersetzung dieses Chlorides statt, es entwickelt sich dabei tumultarisch Wasserstoffgas, unter Bildung von Chloraluminium und Abscheidung sogenannten Platinschwarzes. Behandelt man auf gleiche Weise eine Auflösung von Goldchlorid, so scheidet sich metallisches Gold in fein zertheiltem Zustande aus. Blattaluminium, so dünn ausgeschlagen, wie Blattgold, verbindet sich in Chlorgas eingesenkt, bei gewöhnlicher Temperatür nicht mit diesem Gase unter Feuerscheinung, wohl aber sehr leicht unter gleichzeitiger Verbreitung eines höchst intensiven weissen Lichtes, wenn man eine dünne messingene Klaviersaite an dem einen Ende mit etwas unechtem Blattgolde umgiebt, dieses dann mit Blattaluminium umwickelt und sodann in ein mit Chlorgas gefülltes Glas mit weiter Mündung einsenkt. (*Polyt. Centrbl. 1864. 17.*) *B.*

Darstellung einer für Farben geeigneten Thonerde.

Die bis jetzt üblichen Methoden zur Darstellung einer reinen Thonerde, als geeignetes Material, um Far-

ben damit zu verdünnen und zu vermischen, führen manche Uebelstände mit sich, nach Dullo erhält man aber die Thonerde als höchst weiches zartes Pulver, das durchaus nicht gelatinös ist, sich gut aus der Flüssigkeit absetzt und von höchster Feinheit ist, wenn man folgendermassen verfährt:

Man löst 1 Kilogrm. Alaun in 5 Quart Wasser, zugleich auch 5 Grm. Kupfervitriol und thut etwa $^1/_2$ Pfd. Zinkblechschnitzel in die Flüssigkeit, die man 2—3 Tage mässig warm stehen lässt, unter zeitweiliger Erneuerung des Wassers. Das Kupfer wird zuerst gefällt, und lagert sich dann sehr dicht auf das Zink, wodurch beide Metalle ein ziemlich starkes Volta'sches Element bilden. Es entwickelt sich Wasserstoff, schwefelsaures Zinkoxyd löst sich und nach und nach scheidet sich die reine Thonerde als höchst zartes Pulver aus. Man lässt aber genau die Einwirkung nur so lange dauern, bis durch Ammoniak im Ueberschuss keine dauernde Fällung mehr erzeugt wird, da bei längerer Einwirkung sonst die Thonerde eisenhaltig und gelblich gefärbt ist. Die so gefällte Thonerde lässt sich leicht auswaschen, weil sie kein Alkali enthält, welches so sehr der Thonerde anhängt, und sie hat den grossen Vortheil, dass sie sich beim Trocknen nicht so sehr zusammenzieht und reisst, sondern sie bleibt als feines Pulver, dass sich in allen Lösungsmitteln der Thonerde mit grösster Leichtigkeit löst. Durch leichtes Umrühren mit dem Glasstabe kann man die Thonerde mit der Flüssigkeit so abgiessen, dass nichts von dem Zink, dem Kupfer und dem im Zink enthaltenen Blei in die Thonerde übergeht, da die Metalle sehr fest auf einander haften. Treibt man die Einwirkung bis über die Ausscheidung des Eisenoxyds hinaus, so bildet sich später basisch-schwefelsaures Zinkoxyd, das sich der Thonerde beimischt, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass, wenn sich eine hinreichende Menge von Zinkoxyd niedergeschlagen hat, aus diesem Gemische von Thonerde und Zinkoxyd durch erhöhte Temperatur und Einwirkung eines reducirenden Körpers grüne Farben entstehen. Auf keine andere Weise kann ein schönes Präparat im höchsten Zustande der Reinheit und Feinheit erhalten werden, als auf diesem Wege der Darstellung. (*Deutsche illustr. Gew.-Ztg. 1865. 2.*) *B.*

Calaït, ein neues Thonerdehydrophosphat, aus einem celtischen Grabe; von Damour.

Die Mineralsubstanz wurde in einem celtischen Grabe bei Manéer-H'roek in Lockmariaquer während der Nachgrabungen gefunden, welche die *Société Polymathique* von Morbihan unter Leitung von René Galles anstellen liess. Es waren einförmige Schmuckgehänge und Halsbandperlen von der Grösse einer Linse bis zu der eines Taubeneies. Die abgerundeten und an ihren Rändern polirten Perlen zeigten meistentheils zwei einander gegenüberliegende ebene Flächen und in der Mitte eine mehr oder minder symmetrische Durchbohrung, welche ungleich weit nach aussen sich erweitert, wie man es bei den ältesten bearbeiteten Steinen und noch heute bei einigen wilden Volksstämmen beobachtet hat.

Die Farbe der Substanz ist apfelgrün, dem Smaragdgrün sich nähernd, einige Stücke sind durch weisse und bläuliche Partien wie marmorirt, andere durch braune oder schwarze Adern und Puncte gefleckt in Folge einer thonigen Beimengung. Das Mineral ist durchscheinend etwa wie Chrysopras; der Bruch ist dicht wie beim Wachse; es ritzt Kalk, wird leicht durch eine Stahlspitze geritzt; das Pulver ist weiss; Dichte = 2,50—2,52.

In einer Glasröhre unter Rothgluth erhitzt entlässt es viel Wasser, das auf Lackmus keine Reaction ausübt, es decrepitirt, verliert die Farbe, wird opak, chocoladenbraun und sehr leicht zerreiblich. Unschmelzbar; Borax und Phosphorsalz lösen das Mineral ohne bemerkliche Färbung, Kupferreaction tritt nicht ein, wenn dem Phosphorsalze ein Zinnkügelchen zugesetzt wird. Salpetersäure und Salzsäure hinterlassen ein unlösliches weisses Pulver; das vorher calcinirte Mineral wird von Salpetersäure fast ganz gelöst, es hinterbleibt ein geringer brauner Rückstand von Kieselerde und Eisenoxyd. In der salpetersauren Lösung giebt Cernitrat einen reichlichen blassgelben phosphorsäurehaltigen Niederschlag. — Aetzkali wirkt selbst in der Kälte lösend darauf mit Hinterlassung eines geringen graulichen Rückstandes.

Bei der quantitativen Analyse wurde die Phosphorsäure nach der Methode von Aimé Girard in der salpetersauren Lösung durch Zinn bestimmt; aus der Phosphorsäure freien sauren Flüssigkeit durch Schwefelammonium die Thonerde nebst etwas Schwefeleisen gefällt, durch Calciniren und Schmelzen mit Kali rein dargestellt;

die zur Trockne verdampfte schwefelammoniakalische Flüssigkeit hinterliess etwas Kalk und Manganoxyd.

Gefunden		Sauerstoff		Verhältniss
Phosphorsäure	0,4258		0,2398	5
Thonerde	0,2957	0,1377	0,1432	3
Eisenoxyd	0,0182	0,0055		
Wasser	0,2362		2,2099	5
Kalk	0,0070			
Manganoxyd.	Spur			
Kieselerderückstand	0,0210			
	1,0039.			

Diese Zusammensetzung entspricht der Formel: $Al^2O^3, PO^5 + 5\,HO$, welche ergiebt:

1 Aeq.	Phosphorsäure	887,5	= 0,4239	Grm.
1 „	Thonerde	644,0	= 0,3075	„
5 „	Wasser	562,5	= 0,2686	„
		2094,0.	1,0000.	

Es fehlt etwas Wasser, welches jedoch beim Liegen an der Luft entwichen sein kann, wie es ja überhaupt schwer ist bei amorphen, fremde Stoffe enthaltenden Mineralien analytische Resultate zu erhalten, welche der theoretischen Annahme durchaus entsprechen.

Das Mineral enthält dieselben Bestandtheile nur in andern Verhältnissen wie der orientalische Türkis, welcher nach den Untersuchungen von Hermann und Rivot annähernd die Formel $2\,Al^2O^3, PO^5 + 5\,KO$ hat:

1 Aeq.	Phosphorsäure	887,5	= 0,3241	Grm.
2 „	Thonerde	1288,0	= 0,4704	„
5 „	Wasser	562,5	= 0,2055	„
		2738,0.	1,0000.	

Beide Mineralien unterscheiden sich durch die Verhältnisse ihrer constituirenden Bestandtheile und auch durch ihre physikalischen Eigenschaften. Der Türkis ist mehr opak als durchscheinend, seine eigentliche Farbe ist mehr oder weniger gesättigt himmelblau, Härte und Dichte sind grösser als die des neuen Minerals. Die Farbe des Türkises stammt von Kupferoxyd her, während die des Calaïts nach Damour von dem Eisenoxyde herrührt. Mehrere Mineralogen bezeichnen den Türkis als Calaït, indem sie sich auf eine Stelle des Plinius beziehen, der über den Callaïs spricht. (*S. Plin. Hist. nat. lib. XXXVII., cap. XXXIII.*) Man muss Türkis und

Calaït als besondere Species in der Classification sondern.

Wie der Calaït in die celtischen Gräber von Morbihan gekommen ist, giebt vom Standpuncte der Archäologie eine interessante Frage, denn in ganz Frankreich existirt kein ähnliches Mineral. In Sachsen, Schlesien und im Ural giebt es analoge Mineralien: Peganit = $2 Al^2O^3, PO^5 + 6 HO$; Variscit und Fischerit = $2 Al^2O^3, PO^5 + 8 HO$, keines aber entspricht den Eigenschaften des Calaïts. Die Fundorte, welche Plinius für den „Callaïs" angiebt, sind die des Türkises, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass der grüne Calaït und der Türkis in denselben Lagern vorkommen. In dem archäologischen Museum zu Vannes hat man in celtischen Gräbern gefundene bläuliche Steine, die gewissen Varietäten des gemeinen Türkises entsprechen; sie enthalten wie der Türkis und der Calaït Phosphorerde, Thonerde und Wasser.

Ueber zugleich mit dem Calaït gefundene Aexte von polirten Steinen will Damour später Mittheilungen machen. (*Annal. de Chim. et de Phys. Janv. 1865.*) *Dr. Reich.*

Ueber Yttererde.

Nach genauen Untersuchungen von O. Popp existirt von den drei von Mosander aufgefundenen Oxyden, der Terbin-, Erbin- und Yttererde, nur die letztere als das Oxyd eines selbstständigen Metalls, indem die Terbin- und Erbinerde mit den Ceritoxyden (Cer- und Didymoxyd) identisch sind.

Die reine Yttererde (das Mosander'sche Yttriumoxyd ist alkali- und kalkhaltig) ist frisch gefällt eine dem Thonerdehydrat täuschend ähnliche kleisterartige Masse, von rein weisser Farbe, und stellt geglüht ein schweres gelblichweisses Pulver dar. Sie ist eine starke Base, treibt aus Ammoniaksalzen beim Kochen Ammoniak aus und zeigt in ihren Verbindungsverhältnissen viel Analogien mit der Magnesia. Die Yttriasalze besitzen alle im krystallisirten wasserhaltigen Zustande eine ihnen eigenthümliche lichtrosenrothe Farbe und zeigen das Charakteristische, dass Lösungen derselben, zwischen das Prisma eines Spectroskops und eine stark leuchtende Gasflamme gebracht, fünf schwarze Linien hervorbringen, die von den ähnlichen Spectrallinien des Didyms verschieden sind, und von denen merkwürdiger Weise die eine im tiefen Violett, die andere im äussersten Roth liegt und so das

Lichtspectrum fast begrenzen. Das Aequivalentgewicht der Yttria, von Berzelius auf 40 festgestellt, ist aus dem Verhältniss der Schwefelsäure zur Yttria berechnet nach vier sehr nahe übereinstimmenden Analysen = 42; die Aequivalentzahl des Yttriummetalls wäre demnach 34

Das Yttrium ist feucht ein eisenschwarzes, schimmerndes Pulver, welches jedoch schon während des Trocknens in Folge von Oxydation heller an Farbe wird; getrocknet ist es schwarzgrau, ähnlich dem *Ferrum hydrogenio reductum.* Unter dem Polirstahl zeigt es eisenschwarzen metallischen Strich. Trocken oxydirt es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft. Wasser wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur äusserst langsam, beim Kochen schneller darauf ein und bildet Oxyd; doch ist die vollständige Ueberführung in Oxyd auf diese Weise sehr schwer, indem das gebildete Oxyd Metallpartikelchen einhüllt. Von verdünnten Säuren, selbst Essigsäure, wird es mit grösster Leichtigkeit unter Wasserstoffentwickelung gelöst; concentrirte Schwefelsäure wirkt nur schwierig darauf ein. Von Kalilauge wird es bei gewöhnlicher Temperatur nicht afficirt; beim Kochen findet zwar eine Wasserzersetzung statt, dieselbe hört aber auf, sobald das Kochen nachlässt. Auf Platinblech erhitzt verbrennt es mit intensivem Glanze zu Oxyd; in die Gasflamme gestreut verbrennt es mit ausgezeichnetem Funkensprühen, indem jedes Metallpartikelchen einen leuchtenden Stern bildet. In reinem Sauerstoffgas findet die Verbrennung in noch intensiverem Grade statt und geschieht mit ausgezeichnetem blendenden Glanze.

Schwefel-Yttrium, YS, entsteht durch starkes Glühen der Yttria in vollkommen trockenem Schwefelkohlenstoffdampf unter gleichzeitiger Mitwirkung von trocknem Wasserstoffgas. Es besitzt eine gelbgrüne Farbe, ist in Wasser unlöslich und zersetzt sich theilweise damit in Hydrat und Schwefelwasserstoff. In Säuren löst es sich leicht unter starker Schwefelwasserstoffentwickelung.

Yttriumchlorür, $YCl + 6\,HO$, durch Auflösen von Yttria in Salzsäure erhalten, krystallisirt in wohlausgebildeten rhombischen Tafeln, die sehr leicht zerfliessen und sich leicht in Alkohol lösen. Es ist nicht flüchtig und verbindet sich als Chlorobase mit negativeren Chloriden zu Chlorosalzen. Mit Quecksilberchlorid giebt es Krystalle von der Formel $YCl + 2\,HgCl + 6\,HO$. Yttriumjodür krystallisirt gleichfalls.

Yttriumeisencyanür, 2 YCy, FeCy, wurde durch anhaltendes Kochen von Yttria mit Berlinerblau gewonnen. Die Krystalle verwittern nicht an der Luft.

Kalium - Yttriumeisencyanür, (2 K Cy, Fe Cy) + (2 YCy, FeCy), ist der körnig - krystallinische Niederschlag, welcher in sehr verdünnten Lösungen der Yttriumsalze durch Kaliumeisencyanür hervorgebracht wird.

Schwefelsaure Yttria, 2 (YO, SO^3) + 5 HO, kann schwer krystallisirt erhalteu werden, weil die Löslichkeit des Salzes mit Temperaturzunahme in wachsendem Verhältniss abnimmt. Jede kaltgesättigte Lösung des Sulfats wird schon bei 30 bis 40^0 getrübt; bei 60 bis 80^0 und besonders beim Sieden scheidet sich fast sämmtliches Salz als schweres Krystallpulver aus. Das durch langsames Verdampfen im Wasserbade und das durch Sieden der Lösung sich ausscheidende Salz sind gleich zusammengesetzt mit 2$^1/_2$ Aeq. Krystallwasser. Es besitzt eine schwach röthliche Farbe.

Selensaure Yttria, 2 (YO, SeO^3) + 5 HO, ist eben so wie das Sulfat zusammengesetzt, löst sich aber bei allen Temperaturen leicht und scheidet beim Kochen kein unlösliches Salz aus.

Salpetersaure Yttria, YO, NO^5 + 3 HO, krystallisirt in gut ausgebildeten rhombischen Tafeln, welche zerfliesslich und leicht löslich in Alkohol sind.

Kohlensaure Yttria bildet sich bei Fällung einer Yttriumsalzlösung mit kohlensaurem Natron als gelatinöser Niederschlag, der sich durch Digestion mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron in kleine, weisse, schön glänzende Krystallnadeln von der Zusammensetzung YO, CO^2 + 3 HO verwandelt.

Phosphorsaure Yttria ist ein hydratischer, nicht krystallinischer Niederschlag, der längere Zeit mit Wasser gekocht in ein unlösliches basisches und ein lösliches saures Salz zerfällt. Ersteres entspricht der Formel $3 YO, PO^5$ + 5 HO.

Ausserdem wurden noch die Verbindungen der Yttria mit der Chlorsäure, Essigsäure, Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure, Buttersäure und Bernsteinsäure dargestellt und untersucht. (*Annalen der Chem. und Pharm. CXXXI. 179—201.*) *G.*

Zersetzungsproducte einiger Harze durch schmelzendes Kali.

H. Hlasiwetz und L. Barth hatten vor einiger Zeit Mittheilungen in dieser Richtung über das Guajacharz und das Galbanum gemacht; neuerdings haben sie das dort befolgte Verfahren auch auf die Benzoë, das sog. Drachenblut und die Aloë ausgedehnt, von welchen sie nun berichten. Auch über das Gummigutt, die Myrrha und die Asa foetida stellen sie Resultate in Aussicht. (Aus dem Gummigutt wurde zuweilen Phloroglycerin erhalten; Asa foetida und Myrrha geben Säuren, die derjenigen aus Guajac höchst wahrscheinlich gleich sind. *Vergl. Sitzungsber. der k. Akad. d. Wiss. zu Wien. Bd. 49. H. 3. II. Abth. S. 335.*) Die nächsten Operationen waren bei allen Harzen gleich und verliefen stets unter denselben Erscheinungen; nur ist zu bemerken, dass man sie in etwas grösserem Massstabe anstellen muss, um die Producte in Mengen zu erhalten, die eine leichtere Reinigung und Trennung zulassen. Sie haben von jedem der Harze mindestens 2 Pfund angewendet und diese selbst zuvor durch Behandlung mit Lösungsmitteln angemessen gereinigt, dann in Partien von $^1/_4$ Pfund mit der dreifachen Menge Aetzkali verschmolzen. Das feste Kalihydrat wurde in eine geräumige Silberschale gebracht, mit wenig Wasser zur Lösung erhitzt und dann das Harz hinzugegeben. Anfangs schwimmt die erweichte Harzmasse in zähen Klumpen oben auf und die Einwirkung beginnt erst, wenn das Kali als Hydrat schmilzt. Die Masse wird dann homogen, beginnt zu schäumen, stösst aromatisch riechende Dämpfe aus und unter starker Wasserstoffentwickelung wird das Harz oxydirt. Das Schmelzen wird unterbrochen, wenn das starke Schäumen, während dessen die Masse mit einem Silberspatel gerührt wird, im Abnehmen ist. Allzu langes Schmelzen endigt sonst leicht mit einem Erglimmen und Verkohlen der Masse. Hierauf wurde sofort in Wasser gelöst (der Menge nach das Vierfache des angewandten KO, HO an Wasser) und mit einem entschiedenen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure versetzt. Hierbei scheidet sich wieder etwas Harz ab (bei Colophonium fast die ganze Menge des Genommenen; die Benzoë gab bedeutendere Ausscheidung als Drachenblut, dieses mehr als Gummigutt).

Bei jedem der bis jetzt so behandelten Harze fanden sich in der abgesättigten Flüssigkeit beträchtliche Mengen von Essigsäure und andern flüchtigen Fettsäuren, die man durch Destillation scheiden kann. Bei dem Drachenblute und der Aloë fand sich hauptsächlich nur Essigsäure, bei Guajac, Benzoë und Gummigutt scheint sich auch Buttersäure und Propionsäure zu bilden. Neben dem charakteristischen Geruche dieser Säuren empfindet man stets auch jenen widerwärtigen Faeces-artigen, den man beim Schmelzen von Proteïnsubstanzen mit Kali und nachherigem Absättigen mit Säure erhält.

Die mit SO^3 abgesättigte, von Harz und allenfalls ausgeschiedenem KO, SO^3 abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun 3 Mal mit dem gleichen Volumen Aether ausgeschüttelt, welcher alle hier in Betracht kommenden Zersetzungsproducte in sich aufnimmt, so dass die ausgeschüttelten Flüssigkeiten nach dem Eintrocknen ein Salz geben, das an Alkohol nur Spuren jener Stoffe aufnimmt, die schon in ätherische Lösung gegangen sind. Die ätherischen Lösungen wurden destillirt, der Rückstand der Destillation mit etwas Wasser versetzt und daraus durch Erhitzen im Wasserbade die letzte Spur Aether verjagt. Beim Stehen dieser meist dicklich gewordenen Flüssigkeiten krystallisirt in der Regel die eine oder die andere der gebildeten Substanzen, die in einigen Fällen abgepresst und für sich weiter behandelt wurden. In jedem dieser Auszüge befand sich ferner eine Substanz, durch essigsaures Bleioxyd fällbar, die dadurch von andern nicht fällbaren getrennt werden konnte. Es wurde darum mit der angemessen verdünnten Flüssigkeit diese Fällung vorgenommen und der Niederschlag mit HS zersetzt. Das von der Bleifällung abgelaufene Filtrat, ebenfalls mit HS entbleit, wurde für sich behandelt.

I. Benzoë.

Die verwendete Benzoë war durch zweimaliges Auskochen mit kohlensaurem Kali, Auflösen des Rückstandes in Weingeist, Abdestilliren und Fällen mit Wasser gereinigt. Auch wurde die Harzmasse in Alpha-, Beta- und Gammaharz zerlegt; allein jedes dieser drei Harze gab dieselben Resultate, so dass man sich später mit der ersteren Reinigung begnügte.

Aus dem ätherischen Auszuge der Schmelze kry-

stallisirte zunächst eine nicht unbeträchtliche Menge von Benzoësäure, daneben aber noch zwei andere Säuren. Da sich jedoch von allen diesen Säuren noch eben so viel in den Mutterlaugen findet, so verfährt man einfacher so, dass man den ganzen Rückstand in warmem Wasser auflöst, mit essigsaurem Bleioxyd ausfällt, den Niederschlag gut auswäscht und unter heissem Wasser mit HS zerlegt. Aus der filtrirten Flüssigkeit erhält man beim Eindampfen eine noch etwas gefärbte reichliche Krystallisation (*a*).

Die vom ursprünglichen Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde gleichfalls mit HS behandelt und das Filtrat eingedampft. Aus ihm krystallisirt dann Benzoësäure neben einem zweiten Körper, von dem man die erstere nach dem Trocknen und Zerreiben durch wiederholtes Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff trennt. Das Ungelöste nimmt man in Wasser auf und entfernt einen Rest des Körpers *a* durch eine abermalige Bleifällung. Aus der Flüssigkeit, die von diesem Bleiniederschlage abläuft, wie früher angegeben abgeschieden, reinigt man die Substanz, die eine Säure ist, dadurch, dass man sie mittelst frisch gefällten CuO, HO oder CdO, CO^2 in ein Kupfer- oder Cadmiumoxydsalz überführt. Beide Salze, besonders das erstere, krystallisiren schnell und leicht. Durch Zerlegen isolirt man daraus die Säure, die sofort in farblosen und wohlausgebildeten Krystallen anschiesst, welche durch einmaliges Umkrystallisiren rein erhalten werden. Ihre Eigenschaften und Verhältnisse sind genau dieselben wie die der zuletzt von Saytzeff und Fischer untersuchten Paraoxybenzoësäure. (*Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 127. S. 130 u. 137.*)

Die Krystalle der aus Benzoëharz wie angegeben gewonnenen Paraoxybenzoësäure gehören dem monoklinoëdrischen System an und bilden häufig kurze Prismen, beschlossen von der Basis und combinirt mit dem klinodiagenalen Pinakoid. Sie lösen sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem, sehr leicht in Alkohol und Aether. Ihre Reaction ist stark sauer, zersetzt kohlensaure Salze mit Leichtigkeit, ist zum Theil wenigstens destillirbar, verliert beim Erhitzen ihr Krystallwasser bei 100^0 C. vollständig und wird matt. Sie schmilzt bei 210^0 C. und erstarrt dann krystallinisch. Sie giebt mit Metallsalzen keine Fällungen, reducirt in alkalischen Lösungen Kupferoxyd nicht und giebt mit Fe^2Cl^3 eine schwach gelbliche, bräunliche Färbung. Die lufttrockne Säure =

$2\,HO, C^{14}H^6O^6$, die bei 100^0 C. getrocknete $= C^{14}H^6O^6$, wobei die erstere 11 Proc. Wasser verliert.

Das Barytsalz $= BaO, C^{14}H^5O^5 + HO$ bildet flache glänzende Nadeln.

Das Kalksalz $= CaO, C^{14}H^5O^5$ feine, weiche, sternförmig verwachsene Nadeln, sehr löslich in Wasser.

Das Zinksalz krystallisirt leicht und schön in breiten Blättern.

Das Cadmiumsalz bildet schöne monoklinoëdrische Krystalle, isomorph mit Gyps $= CdO, C^{14}H^5O^5 + 6\,HO$.

Das Bleisalz $= PbO, C^{14}H^5O^5 + 2\,HO$, ist eines der charakteristischen Salze der Paraoxybenzoësäure. Aus der durch Absättigen einer kochenden Lösung der Säure mit PbO, CO^2 erhaltenen Flüssigkeit fällt sofort nach dem Auskühlen dieses Salz in sehr schönen, irisirenden, benzoësäureähnlichen Blättchen heraus, die abfiltrirt und an der Luft getrocknet vom Papier sich als eine silberglänzende Haut abheben lassen. Bei 120^0 C. verliert er 7 Proc. = 2 At. Wasser.

Das Kupfersalz $= CuO, C^{14}H^5O^5 + 6\,HO$, bildet hübsche kleine Nadeln von lichtbläulich grüner Farbe; es zersetzt sich beim Kochen mit Wasser unter Bildung von basischem Salz.

Das Silbersalz $= AgO, C^{14}H^5O^5 + 4\,HO$, fällt schnell in glänzenden Blättchen heraus, wenn man die Lösung der Säure mit feuchtem Silberoxyd sättigt und filtrirt. Es schmilzt leicht beim Erhitzen und hinterlässt weiterhin mattes Silber.

Nach einem Vergleiche der von Hlasiwetz und Barth aus Benzoë erhaltenen Paraoxybenzoësäure mit der im Laboratorium zu Marburg dargestellten durch Kolbe liegt wirklich Identität vor und ist der Unterschied im Krystallform- und Krystallwassergehalte des Cadmiumsalzes, welches Saytzeff und Fischer analysirte (Rhomboëder und 4 At. HO) daraus zu erklären, dass das eine Salz aus kalter, das andere aus heisser Lösung krystallisirt. Ebenso mit dem Silbersalze, in welchem Saytzeff und Fischer 5 HO fanden.

Bei der trocknen Destillation zerlegt sich die Paraoxybenzoësäure (nach Hlasiwetz und Barth) zum Theil in Phenylsäure und Kohlensäure. Versetzt man eine nicht zu verdünnte kalte Lösung der Paraoxybenzoësäure mit gesättigtem Bromwasser, so entsteht sofort ein in

Wasser unlöslicher flockiger weisser Niederschlag, der in wässerigem Weingeist sich löst und daraus in haarförmigen weissen Nadeln krystallisirt. Dieses Product ist dreifach gebromte Phenylsäure = $C^{12}H^{3}Br^{3}O^{2}$ und entsteht nach der Gleichung

$$C^{14}H^{6}O^{6} + 6\,Br = C^{12}H^{13}Br^{3}O^{2} + C^{2}O^{4} + 3\,HBr.$$

Die oben mit (*a*) bezeichnete rohe Krystallisation gab an $C^{2}S^{4}$ etwas Benzoësäure ab; mit siedendem Wasser behandelt löste sich der grösste Theil des Restes und nur ein kleiner Theil (*b*) blieb ungelöst. Aus der wässerigen Lösung wurden Krystalle einer Säure erhalten, welche beinahe alle Eigenschaften der aus Guajac dargestellten Protocatechusäure hatten, aber bei der Analyse Zahlen gaben, die zur Formel $C^{28}H^{12}O^{14} + 4\,HO$ führten, d. i. eine Verbindung von Protocatechusäure $C^{14}H^{6}O^{8}$ mit Paraoxybenzoësäure $C^{14}H^{6}O^{6}$ (analog der Kolbe'schen Zimmtsäure-Benzoësäure).

Die mit (*b*) bezeichnete Substanz wurde nur in kleinen Mengen erhalten; sie ist sehr schwer löslich, kann aber aus wässerigem Weingeist in Krystallen erhalten werden. Sie giebt mit $Fe^{2}Cl^{3}$ eine schöne intensiv rothe Färbung und ähnelt überhaupt jener Verbindung, welche Hlasiwetz und von Gilm als Zersetzungsproduct des Berberins erhielten und welche mit der Opiansäure homolog zu sein scheint. Dieser Körper lässt sich auch, leider nur in eben so kleinen Mengen, bei der Zersetzung des Drachenbluts und Gummigutts erhalten.

Neben diesen drei Producten liefert das Benzoëharz bei der Einwirkung des schmelzenden Aetzkalis auch etwas Brenzcatechin, $C^{12}H^{6}O^{4}$. Es bleibt in den Mutterlaugen der Paraoxybenzoësäure und wird denselben durch Schütteln mit Aether entzogen. Aus 1 Pfd. Benzoëharz wurden 3 Grm. Brenzcatechin, 10—12 Grm. Benzoësäure, 6 bis 8 Grm. Paraoxybenzoësäure und etwa 28 Grm. der Säure $C^{28}H^{12}O^{14}$ erhalten, während mindestens die Hälfte des Harzes beim Absättigen der Kalischmelze mit SO^{3} sich wieder ausschied.

II. Drachenblut.

Es wurde Drachenblut in Stücken und solches in Stangen untersucht und das Rohmaterial durch Auflösen in Weingeist, Abdestilliren der Tinctur und Ausfällen des Destillationsrückstandes mit Wasser gereinigt. Die verschiedenen Sorten gaben bei der Behandlung mit

schmelzendem Aetzkali quantitativ verschiedene Resultate: in einem Falle war das Hauptproduct Paraoxybenzoësäure, in einem andern Falle Phloroglycerin und fast gar nichts von jener Säure. 1 Civilpfund gereinigtes Drachenblutharz gab gegen 40 Grm. rohes Phloroglycerin, daneben etwa 20 Grm. Benzoësäure, ausserdem kleine Mengen von Oxalsäure und in jenem Falle, wo die Menge der Paraoxybenzoësäure die des Phloroglycerins überwog, auch nicht unbeträchtliche Mengen der combinirten Säure $C^{28}H^{12}O^{14}$, nebst Spuren des Körpers mit der rothen Eisenreaction, die beide auch aus Benzoë erhalten worden waren. Endlich gab jene Harzsorte, welche viel Phloroglycerin lieferte, noch eine geringe Menge eines neuen Körpers (*c*), während die Säure $C^{28}H^{12}O^{14}$ nur sparsam vorhanden war. Zur Scheidung wurde die Löslichkeit der Benzoësäure in C^2S^4, die Fällbarkeit der Säure $C^{28}H^{12}O^{14}$ durch Bleizucker, die Löslichkeit des Phloroglycerins in Aether, der mit der alkalisch gemachten Flüssigkeit geschüttelt wurde, und die Löslichkeit der Paraoxybenzoësäure in Aether, beim Schütteln der organischen Flüssigkeit mit demselben, benutzt.

Der Körper *c* findet sich in den Mutterlaugen von Phloroglycerin, giebt krümliche, efflorescirende Krystallvegetationen, die aus mikroskopisch feinen Nadeln bestehen, schmeckt schwach bitter, ist sehr löslich schon in kaltem Wasser, reagirt neutral, ist nicht fällbar durch Metallsalze und giebt mit Fe^2Cl^3 eine schön blaue, nicht sehr intensive und bald missfarbig werdende Färbung. Reducirt in alkalischer Lösung Cu^2O^2 zu Cu^2O und beim Erwärmen eine Lösung von Silbernitrat. Nach dem Schmelzen erstarrt er krystallinisch und scheint zum Theil wenigstens sublimirbar. Seine Formel $= C^{18}H^{10}O^8$ (isomer mit Everninsäure und Veratrumsäure). Mit Kalihydrat geschmolzen, wurde der Körper *c* in eine Säure zerlegt, deren Bleisalz mit Fe^2Cl^3 eine röthliche Farbenreaction gab und in eine leicht krystallisirbare, süss und bitter zugleich schmeckende Substanz, deren Lösung durch Fe^2Cl^3 gebläut wurde.

III. Aloë.

Die von H. Hlasiwetz benutzte Drogue war Socotora-Aloë, die sich in heissem Wasser vollständig löste.

Der ätherische Auszug der durch Absättigen mit SO^3 und Filtriren der Kalischmelze erhaltenen Flüssigkeit gab eine bedeutende Krystallisation von Paraoxy-

benzoësäure $C^{14}H^6O^6$, 1 Pfd. Aloë 34 Grm. derselben. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Versetzen mit Bleizuckerlösung fällt oxalsaures Bleioxyd nieder und die davon abfiltrirte, mit HS entbleite Flüssigkeit enthält Orcin. Man gewinnt dasselbe, indem man die zum Syrup eingedampfte Flüssigkeit entweder direct destillirt, oder erst mit Soda sättigt, dann mit Aether ausschüttelt, welcher das Orcin aufnimmt. 1 Pfd. Aloë lieferte 10 bis 11 Grm. Orcin, welchem keine der Eigenschaften fehlte, die man vom Orcin kennt. Sie krystallirte als $C^{14}H^8O^4 + 2\,HO$ und zeigte bei 100° C. getrocknet die Formel $C^{14}H^8O^4$. Es wurde daraus die Bromverbindung dargestellt. Auch die von de Luynes beschriebene Verwandlung des Orcins durch NO^5dämpfe in einen sich mit rother Farbe lösenden Körper, so wie die Verbindungsfähigkeit mit schwefelsaurem Chinin zu schönen Krystallen wurde bestätigt.

Es wäre möglich, dass die Paraoxybenzoësäure $C^{14}H^6O^6$ und das Orcin $C^{14}H^8O^4$ Zersetzungsproducte von Kosmann's Aloëresinsäure $C^{30}H^{16}O^{14}$ sind, denn

$$C^{30}H^{16}O^{14} + 2\,O = C^{14}H^6O^6 + C^{14}H^8O^4 + C^2O^4 + 2\,HO.$$

Bei dieser Untersuchung betheiligte sich Herr J. Malin.

Hlasiwetz giebt folgende tabellarische Zusammenstellung der bis jetzt gekannten Bestandtheile und Zersetzungsproducte einiger Harze.

Guajacharz enthält:	giebt trocken destillirt:	durch schmelzendes KO,HO oxydirt:
Guajacharzsäure $C^{40}H^{26}O^4$	Pyroguajacin = $C^{38}H^{22}O^6$ Kreosol $C^{16}H^{10}O^4$ Guajacol $C^{14}H^8O^4$ Guajacen $C^{10}H^8O^2$	Protocatechusäure $C^{14}H^6O^8$ den Körper $C^{18}H^{10}O^6$ (vgl. Ann. d. Ch. u. Pharm. 130, 353)
Drachenblut enthält: In Aether lösliches Harz, nach Johnston = $C^{40}H^{20}O^4$ (?)	Metastyrol $C^{16}H^8$ Toluol $C^{14}H^8$ Benzoësäure = $C^{14}H^6O^4$	Paraoxybenzoësäure Protocatechusäure $C^{28}H^{12}O^{14}$ einen Fe^2Cl^3 röthenden Körper = $C^{18}H^8O^{10}$ (?) Benzoësäure $C^{14}H^6O^4$ Paraoxybenzoësäure $C^{14}H^6O^6$ Protocatechusäure $C^{14}H^6O^8$ Phloroglycin $C^{12}H^6O^6$
Benzoë enthält Alpha-, Beta- u. Gammaharz Benzoësäure = $C^{14}H^6O^4$ Benzoëzimmtsäure	Benzoësäure = $C^{14}H^6O^4$ Phenylsäure = $C^{12}H^6O^2$	Benzoësäure $C^{14}H^6O^4$ Paraoxybenzoësäure $C^{14}H^6O^6$ Protocatechusäure $C^{14}H^6O^8$ die Säure $C^{28}H^{12}O^{14}$ Oxyphensäure $C^{12}H^6O^4$ den Körper $C^{18}H^8O^{10}$ (?)

Galbanum enthält:	giebt trocken destillirt	mit schmelzendem Kalihydrat oxydirt:
das Harz $C^{40}H^{26}O^{6}$ (?) Galbanumöl = $C^{20}H^{16}$ Gummi	den Körper $C^{40}H^{30}O^{2}$ (Ann. der Chem. u. Pharm. 119, 263) Umbelliferon = $C^{12}H^{4}O^{4}$	Resorcin $C^{12}H^{6}O^{4}$
Aloë enthält: Aloïn = $C^{34}H^{18}O^{14}$ Aloëresinsäure = $C^{30}H^{16}O^{14}$	Aloësol $C^{16}H^{12}O^{6}$	Orcin $C^{14}H^{8}O^{4}$ Paraoxybenzoësäure $C^{14}H^{6}O^{6}$.

(*Wien. Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wiss. Math.-naturw. Cl. 51. Bd. 1. u. 2. Heft. Jahrg. 1865. Jan. u. Febr. II. Abth. S. 160—181.*) *H. Ludwig.*

Ueber die Paracumarsäure

machte H. Hlasiwetz Mittheilungen. Derselbe hat in einer früheren Untersuchung gefunden, dass die Aloë mit Kalihydrat geschmolzen, Paraoxybenzoësäure und Orcin liefere. In Gemeinschaft mit J. Malin suchte derselbe nun die Verbindungen auf, aus denen diese Zersetzungsproducte hervorgegangen sein müssen. Sie fanden, dass die Paraoxybenzoësäure einer bis dahin noch nicht gekannten Säure, die wegen ihrer Isomerie mit Cumarsäure von ihnen Paracumarsäure genannt wird, ihre Entstehung verdankt. Man gewinnt letztere dadurch, dass man die Aloë in dem Zweifachen ihres Gewichtes heissen Wassers löst, dann auf das Pfund Aloë 5 Loth Schwefelsäurehydrat (das man zuvor mit Wasser verdünnt hat) zusetzt und das Gemisch in einer Porcellanschale 1 Stunde lang im Sieden erhält. Beim Auskühlen scheidet sich dann eine beträchtliche Menge eines pechartigen Harzes ab; die davon abgegossene, durch Stehen geklärte oder durch vorher benetzte Filter filtrirte Flüssigkeit schüttelt man 2 Mal mit Aether aus, destillirt den Aether ab und überlässt den Rückstand von der Destillation der Krystallisation. Das noch mit einem gelben Harze stark verunreinigte Rohproduct reinigt man durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist. Zuletzt löst man in siedendem Wasser und entfärbt mit Thierkohle.

Etwas reichlicher wird die Ausbeute, wenn man die siedende Lösung der Aloë vor der Behandlung mit SO^{3} mit Bleizucker von dem grössten Theile des Harzes be-

freit, das in ihr enthalten ist. Hierdurch fällt eine bedeutende Menge des Harzes als weiche, pechartige, schwarze Masse heraus, eine andere scheidet sich beim Auskühlen ab. Die ganze, klare, ziemlich helle, davon abgegossene Flüssigkeit wird mit SO^3 entbleit, filtrirt, dann mit einem weiteren Zusatz von SO^3 in dem Verhältniss wie früher gekocht, die erhaltene Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt u. s. w.

5 Pfd. Aloë gaben 24 Grm. rohe Paracumarsäure. Diese scheint in der Aloë noch nicht präformirt enthalten zu sein, da nicht mit SO^3 behandelte Aloëlösungen an Aether nichts als eine kleine Menge eines gelben Harzes abgeben. Vielleicht ist es ein Glykosid, welches unter dem Einfluss der Schwefelsäure gespalten wird.

Die Paracumarsäure ist farblos und krystallisirt in hübschen, glänzenden, spröden Nadeln, am schnellsten aus einer wässerigen, etwas langsamer, aber schöner aus verdünnter weingeistiger Lösung. Meistens sind die zuerst anschiessenden Krystalle sichelförmig gekrümmt und garbenartig verwachsen.

Kaltes Wasser löst davon sehr wenig, siedendes löst sie völlig, am leichtesten ist sie in warmem Alkohol und Aether löslich. Sie reagirt stark sauer, ist aber fast geschmacklos. Sie schmilzt bei 179—180° C. Ihre alkoholische Lösung giebt mit Fe^2Cl^3 eine dunkelgoldbraune Färbung. Sie reducirt auch beim Erwärmen weder Silberlösung, noch alkalische Kupferoxydlösung und giebt mit Metallsalzen keine Fällungen.

Die lufttrockne Säure verlor bei 130° C. nur 1 bis 1,5 Proc. Wasser. Die Analysen der getrockneten Säure führten zu der Formel: $C^{18}H^8O^6$. Ihr Ammoniaksalz = $H^4NO, C^{18}H^7O^5$ krystallisirt in sehr schönen, breiten, farblosen Tafeln des monoklinoëdrischen Systems.

Das Cadmiumsalz = $CdO, C^{18}H^7O^5 + 3HO$ bildet sternförmig gruppirte Nadeln.

Das Kupfersalz = $CuO, C^{18}H^7O^5 + 6HO$, bildet grünlich-blaue Nadeln, die sich sofort ausscheiden, wenn eine Lösung des Ammoniaksalzes mit Kupfervitriollösung vermischt wird.

Das Silbersalz = $AgO, C^{18}H^7O^5 + 2HO$, fällt als weisser voluminöser Niederschlag beim Zusatz von AgO, NO^5 zu einer Lösung des H^3Nsalzes.

Mit rauchender Salpetersäure gekocht, liefert die Paracumarsäure Pikrinsäure und mit Kalihydrat geschmolzen, Paraoxybenzoësäure = $C^{14}H^6O^6, 2HO$.

Die Paracumarsäure steht demnach zur Paraoxybenzoësäure in demselben Verhältnisse, wie die Cumarsäure zur Salicylsäure.

Früher schon als Hlasiwetz hatte Rochleder aus der Aloë eine krystallisirte Säure gewonnen, die nach einer Probe, die der Erstere von Letzterem erhielt, alle Eigenschaften der Paracumarsäure, auch ihre Zusammensetzung hatte, allein durch einen Gehalt an Krystallwasser sich von der durch Hlasiwetz dargestellten Säure unterscheidet; ihre Formel ist nämlich: $C^{18}H^{8}O^{6} + 2HO$. Sie giebt mit NO^{5} oxydirt Pikrinsäure und mit Kalihydrat geschmolzen Paraoxybenzoësäure.

Rochleder erhielt diese wasserhaltige Paracumarsäure wie folgt: Aloë wird mit $^{1}/_{25}$ vom Gewicht Natronhydrat und Wasser gekocht, bis nach kurzer Zeit das Schäumen aufhört, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit SO^{3} angesäuert und mit Aether geschüttelt. Nach dem Abdestilliren des goldgelb gefärbten Aethers bleibt eine krystallinische gelbe Masse zurück; sie wird mit Wasser ausgekocht und die Abkochung durch ein benetztes Filter filtrirt. Die aus dem Filtrat erhaltenen Krystalle entfärbt man durch Thierkohle. Die Ausbeute ist jedoch geringer, als nach dem Verfahren von Hlasiwetz. (*Wien. Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wiss. Math.-naturw. Classe. 52. Bd. I. Heft. Jahrg. 1865. Juni. II. Abth. S. 79 — 84.*) *H. Ludwig.*

Ueber die Hoffmann'sche Reaction auf Tyrosin.

Nach einer Angabe von R. Hoffmann giebt Tyrosin, mit einer möglichst neutralen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd gekocht, einen rothen flockigen Niederschlag. L. Meyer fand dagegen, dass Tyrosin mit einer aus reiner Salpetersäure und überschüssigem Quecksilberoxyd bereiteten Lösung jenes Salzes einen gelblichweissen, voluminösen Niederschlag hervorbringt, der auch durch andauerndes Kochen seine Farbe nicht verändert. Erst auf Zusatz einer ganz ausserordentlich geringen Menge rother rauchender Salpetersäure, oder einer verdünnten, mit Salpetersäure schwach angesäuerten Lösung von salpetrigsaurem Kali wird dieser Niederschlag sofort dunkelkirschroth. Demnach scheint die Gegenwart einer kleinen Quantität salpetriger Säure eine nothwendige Bedingung für das Entstehen des rothen Niederschlags zu sein. Ein Ueberschuss von Säure muss

vermieden werden, weil der Niederschlag sich sehr leicht in geringen Mengen rauchender Salpetersäure löst. (*Ann. der Chem. und Pharm. CXXXII. 156—157.*) *G.*

Verfahren zum Bleichen der Fasern, Gespinnste und Gewebe vegetabilischen Ursprungs.

Auf dieses neue Verfahren haben Fabrikant Ed. Karchner in Saarbrücken, Kaufmann O. Jung in Mainz und Fabrikdirigent Ed. Tegeler von Otterberg am 4. November 1861 ein 15jähriges Patent erhalten.

Obgleich die Rasenbleiche mittelst des Sonnenlichts vollständig durch das Bleichen durch Chlor oder unterchlorige Säure ersetzt werden kann, so ist letzteres doch ohne alle Rücksicht zu verwerfen, indem dasselbe secundäre Wirkungen ausübt, welche häufig, sogar in den meisten Fällen, das Zerstören der zu bleichenden Stoffe zur Folge haben.

Die zerstörende Reaction des Chlors und der unterchlorigen Säure auf die Fasern der zu bleichenden Stoffe vegetabilischen Ursprungs durch eine chemische Gegenwirkung aufzuheben, war die Aufgabe, welche gelöst werden musste, um durch diese Sauerstoff erzeugenden Reagentien in der Bleichindustrie, die ähnliche, aber intermittirend und langsam sich äussernde Wirkung der chemischen Sonnenstrahlen zu ersetzen. Es ist den oben Genannten gelungen, mit Hülfe der nachstehenden, von ihnen zuerst beobachteten Thatsachen, diese Aufgabe zu lösen, nämlich:

1) Dass der Farbstoff der Pflanzenfaser der Baumwolle, des Hanfes und des Flachses und anderer spinnbaren Fasern vegetabilischen Ursprungs durch Einwirkung der Wasserstoffverbindungen des Schwefels eine Molecularveränderung erleidet, ähnlich derjenigen des Indigos und mehrerer anderer Farbstoffe, wenn sie der Einwirkung der gleichen Reagentien ausgesetzt werden.

2) Dass der durch die Verbindungen von Schwefel und Wasserstoff modificirte Farbstoff der Pflanzenfaser dem Chlor keinen zu seiner ursprünglichen Molecularconstitution gehörenden Wasserstoff liefert, um Salzsäure zu bilden und dieser daher auf die mit dem Farbstoff verbundene Faser keinen zerstörenden Einfluss ausüben kann.

Nachdem dieses fest stand, hatten die Genannten nur noch ein praktisches Verfahren zu suchen, um die Wirkungen der Verbindungen des Schwefels und Wasserstoffs auf die Pflanzenfasern zu benutzen.

Folgende 3 Methoden fanden dieselben dem Zwecke entsprechend.

1) Nachdem die löslichen Bestandtheile der zu bleichenden Stoffe auf die allgemein übliche Weise entfernt sind, kocht man diese Stoffe mehrere Stunden lang in einer Lauge von löslichen zwei oder mehrfach Schwefelalkalien oder alkalischen Erden und setzt dieser Lauge nach und nach bis zur vollständigen Zersetzung entweder schwache Säuren oder unterchlorigsaure Alkalien, oder dergl. alkalische Erden oder Chlorcalcium oder Chlormagnesium zu, welche alle durch ihre Reaction auf die löslichen Schwefelverbindungen Schwefelwasserstoff frei machen und auf diese Weise den Farbstoff der zu bleichenden Pflanzenfasern hydrogeniren.

2) Man lässt Schwefelwasserstoff im entstehenden Zustande auf die zu bleichende Faser wirken, ohne die Temperatur des Bades zu erhöhen. Man taucht die Stoffe in eine Lösung von Schwefelalkalien und dergl. alkalischen Erden und zersetzt die Schwefelverbindungen auf einmal oder nach und nach durch verdünnte Säuren.

3) Will man sich des zweifach Schwefelwasserstoffs bedienen, um den Farbstoff der Faser zu hydrogeniren, so löst man 2fach oder besser mehrfach Schwefelcalcium in mittelst Salzsäure angesäuertem Wasser und trägt Sorge, dass die Flüssigkeit stets sauer reagirt.

Es entwickelt sich 2fach Schwefelwasserstoff. — In das so bereitete Bad wird der zu bleichende Stoff eingetaucht und die Flüssigkeit umgerührt. Der Farbstoff der Pflanzenfaser zersetzt die Schwefel- und Wasserstoffverbindung und verbindet sich mit dem Wasserstoff. Die nach einer dieser 3 Methoden vorbereiteten Pflanzenfasern können ohne nachtheilige Folgen der Wirkung der oxydirenden oder chlorirenden Mittel ausgesetzt werden. Die zu bleichenden Stoffe müssen aber, nachdem sie einige Zeit der Wirkung der oxydirenden und chlorirenden Mittel ausgesetzt worden sind, stets von Neuem hydrogenirt, und dann wieder oxydirt werden, bis sie vollständig gebleicht sind. (*Bayer. Kunst- u. Gewerbebl. 1865.*) *B.*

Ueber ein neues, höchst einfaches Verfahren, eine Beimischung von Baumwolle in weissen leinenen Geweben nachzuweisen.

Nach Böttger hat sich die Menge von Vorschriften, Leinwand auf eine Beimischung von Baumwolle zu prüfen, in ihren Endergebnissen ungenügend erwiesen.

Das nun zunächst von ihm ermittelte Verfahren ist von Jedermann leicht und in wenig Minuten auszuführen und giebt zu keiner Täuschung irgend einer Art Veranlassung. Zu dem Behufe der Prüfung schneide man von der zu prüfenden Leinwand einen circa 3—4 Zoll langen und $1^1/_2$ Zoll breiten Streifen ab, fasere ihn auf seinen 3 Seitenkanten (d. h. auf der Ketten- und Einschlagseite) bis auf 4 Linien aus, tauche ihn hierauf zur Hälfte, seiner Länge nach, in eine alkoholische Lösung von Anilinroth (Fuchsin) bestehend aus 10 Gran krystallinischem Fuchsin und 4 Loth Alkohol, ziehe ihn sofort wieder aus dieser Farbflotte heraus, überschütte ihn sodann so lange mit Brunnenwasser, bis dieses ungefärbt davon abläuft, und lege ihn schliesslich in diesem noch feuchtem Zustande 1 bis höchstens 3 Minuten in ein mit gewöhnlichem Salmiakgeist angefülltes Porcellanschälchen. An den abgezupften Stellen des Streifens sieht man nun augenblicklich den Farbstoff allmälig von den Baumwollenfäden verschwinden, während die Leinenfäden gefärbt bleiben. Die einzelnen Baumwollenfäden erscheinen mithin in kurzer Zeit weiss, in welcher Anzahl und wo sich dieselben auch in dem Streifen vorfinden mögen, die Leinenfäden dagegen schön rosenroth. (*Polyt. Notizbl. 1865. 1.*) *B.*

Pergamentpapier

lässt sich nach C. Brandegger höchst dauerhaft verleimen, wenn man es vorher auf der betreffenden Seite zuerst mit Alkohol erweicht und dann noch feucht auf das mit starkem Leim überstrichene Material auflegt und gehörig verstreicht. Soll das Papier mit sich selbst verbunden werden, so behandelt man beide sich berührende Flächen auf diese Weise. (*Polyt. Journ. Bd. 175.*) *B.*

Ueber den Kupfergehalt alter Papiere.

Dr. Kerner in Innsbruck fand im vergilbten Papier alter Bücher dendritenartige Gebilde von Schwefelkupfer. Die Bücher, in denen diese Erscheinung sich zeigte, befinden sich auf der Innsbrucker Bibliothek, stammen aus der Zeit von 1545—1677, sind in Schweinsleder gebunden und mit Messingschliessen versehen, die wohl den Ausgangspunct der Kupferbildung bildeten. Prof. A. Jäger theilt diese Ansicht Kerner's nicht. Wer sich mit Schriften oder Druckwerken alter Zeit und vorzüglich des 16. und 17. Jahrhunderts mehr beschäftigt hat, wird das Vorkommen von Spuren metallischer, zumal dem Kupfer angehöriger Theilchen im Papier der genannten Zeit als etwas Gewöhnliches kennen. Es war dies die Zeit des grössten Kleiderluxus, was die vielen auf den Reichstagen, wie in den Landtagen der einzelnen Provinzen erlassenen Gesetze gegen den Luxus, die sogenannten „Kleiderordnungen“ bezeugen, durch welche den unteren Ständen gewisse Kleiderstoffe verboten und ihrer Prachtliebe eine Schranke gesetzt wurde. Es war in den damaligen Zeiten etwas Gewöhnliches, dass nicht nur Bürger und Gewerbsleute, sondern auch die Bauern gold- und silberdurchwirkte Linnenstoffe trugen. In einer dieser Kleiderordnungen aus der letzten Zeit Kaiser Ferdinand's I., also vor 1564, wurde für die bömischen Bauern Folgendes bestimmt: „Die Bauern sollen nicht golddurchwirkte Zeuge, keine holländische Leinwand und Spitzen an ihren Hemden, wie auch keine mit Gold bordirte Brustflecke tragen.“ Diese gold- und silberdurchwirkten Stoffe hatten nun aber das Schicksal aller anderen Kleiderstoffe, sie wurden mit der Zeit abgenutzt, wanderten in die Hände der Hadernsammler und in die Papiermühlen. Niemand gab sich die Mühe, die etwa noch darin vorhandenen Silber- und Goldfäden auszulesen, um so weniger, als dieselben damals wie heutzutage in der Regel nur versilberte oder vergoldete Kupferdrähte waren. Daher nun aber auch die so häufig im Papier und zwar in der Masse des Papiers der genannten Zeit vorkommende Erscheinung von Kupferspuren. Zum Beweise des Vorstehenden übersandte Prof. Jäger an den Secretair der Akad. d. Wissenschaften in Wien mehrere aus Papieren, welche der Zeit von 1548—1760 angehören, herausgeschnittene Zettelchen; sie wiesen alle das Vorhandensein

von Kupfer und zwar in der Papiermasse nach, theilweise noch in der Form des ehemaligen Kupferdrahts. Sie sind solchen Papieren entnommen, welche niemals eingebunden waren oder einen farbigen Schnitt hatten, so dass der Vermuthung, es habe äusserer Einfluss auf die Kupferbildung stattgefunden, nicht Raum gegeben werden kann. (*Wien. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. Math.-naturw. Cl. LI. Bd. 3. H. Jahrg. 1865. März. II. Abth. S. 256—257.*)

Die Kerner'schen Schwefelkupfer-Flecken in vergilbtem Papier erscheinen als ausserordentliche zierliche Dendriten und befinden sich jedesmal ziemlich nahe dem Rande der vergilbten Papierblätter. Sie durchdringen die ganze Masse des Papierblatts und sind daher an beiden Seiten sichtbar, jedoch auf der einen Seite deutlicher. (*A. a. O. LI. Bd. 3. H. I. Abth. S. 192—195.*)

Herr Eduard Kögeler, Bibliothekar der k. k. Universität zu Innsbruck, legt Nachdruck auf den Schnitt der Bücher von grüner (kupferhaltiger) Farbe, welcher etwa das Kupfer liefern konnte, da die Dendritengruppe dem Rande nahe liegen.

Hermann v. Mayer in Frankfurt beobachtete das Vorkommen von Dendriten auf Papier schon vor mehreren Jahren (1858) und zwar nicht auf dem Papier sehr alter, mit Metallbeschlägen gebundener Bücher, sondern auf dem Ries entnommenen Bogen guten Schreibpapiers das kaum ein Jahr alt war. Sie waren denen ähnlich, die wir auf Versteinerungen antreffen, wo sie als (trügerisches) Zeichen der Fornilität gelten. (*A. a. O. LI. Bd. 4 u. 5 H. Jahrg. 1865. April u. Mai. I. Abth. S. 485—490.*)

H. Ludwig.

Ueber die spontane Zersetzung der Schiessbaumwolle;

von S. de Luca.

Die Schiessbaumwolle wird in vor dem Zutritte des Lichtes geschützten Behältern nicht gegen Zersetzung geschützt, wenn Luft hinzutreten kann, doch wird die spontane Zersetzung durch zutretendes Licht sehr befördert.

Die spontane Zersetzung derselben zeigt vier deutlich unterscheidbare Stadien: 1) sie zieht sich zusammen, ohne Form und Textur zu verändern, nimmt aber ein zehnfach kleineres Volumen als vor der Zersetzung ein; 2) einige Tage später beginnt sie zu erweichen und verwandelt sich in eine klebrige, gummiartige, an

die Textur der Schiessbaumwolle in keiner Weise mehr erinnernde Masse und nach Vollendung dieser Verwandlung erscheint ihr Volumen noch um die Hälfte kleiner, als am Ende des ersten Stadiums; das dritte Stadium beginnt nach einer von der Temperatur der umgebenden Atmosphäre abhängigen, mehr oder weniger langen Zeit und zwar mit Diletations- und Expansionserscheinungen, und zwar so weit, dass das erste Volumen, d. h. das vor der ersten Veränderung bestandene, wieder erreicht wird. Sie zeigt das gummiartige Ansehen noch, ist aber porös und voll Höhlungen, wie ein Schwamm; 4) während dieser drei Stadien entwickeln sich salpetrigsaure Dämpfe, welche im dritten Stadium reichlicher werden. Diese Gasentwickelung nimmt allmälig im merklichen Grade ab, die Substanz verliert, obgleich sehr langsam, ihr gummiartiges Ansehen und ihre gelbliche Farbe und wird so zerbrechlich, dass man sie zwischen den Fingern zu Pulver reiben kann; überdies wird sie weiss wie Zucker.

Die zum Verlaufe dieser vier Stadien erforderliche Zeit hängt von dem Zustande der Atmosphäre ab, doch sind dazu wenigstens fünf Monate erforderlich.

Die im Laufe dieser Veränderungen entbundenen gasförmigen Substanzen enthalten stickstoffhaltige Verbindungen mit Spuren von Ameisen- und Essigsäure und als letzter Rückstand bleibt eine amorphe, poröse, im Aeussern dem Zucker ähnliche, stark sauer reagirende, in Wasser fast vollständig lösliche Masse zurück, welche viel Glykose, ferner gummiartige Substanzen, Oxalsäure, eine geringe Menge Ameisensäure und eine nach dem Verf. neue Säure enthält, die derselbe später untersuchen will. Die entstandene Glykose hat den Geschmack und selbst das Arom des Honigs, sie reducirt das weinsaure Kupferoxydkali sehr leicht und gährt in Berührung mit Bierhefe unter Bildung von Kohlensäure und Alkohol. 100 Grm. Schiessbaumwolle gaben etwa 14 Grm. Glykose; bei einem andern Versuche etwas weniger.

Im directen Einfluss der Sonnenstrahlen erfolgt die Zersetzung der Schiessbaumwolle stets binnen kürzerer oder längerer Zeit; manchmal begann die Veränderung schon am ersten Tage des Versuches, zuweilen auch erst nach mehrtägiger Einwirkung des Sonnenlichtes. Das Thermometer zeigte bei diesen Versuchen etwa 30⁰ und stieg selten höher. Künstliche Wärme wirkt energischer als das Sonnenlicht, immer aber bei einer höheren Tem-

peratur, als die durch directe Sonnenstrahlen erzeugte. Von einer Portion Schiessbaumwolle, die in zwei gleiche Theile getheilt und die eine den directen Sonnenstrahlen, die andere im Trockenschranke einer Temperatur von 30⁰—35⁰ C. ausgesetzt, wurde die erste zuerst zersetzt, während 36stündige Einwirkung der künstlichen Wärme ohne Wirkung war. Es ist demnach dem Sonnenlichte eine besondere Wirkung eigenthümlich, wodurch die Zersetzung der Schiessbaumwolle hervorgerufen wird. Zusammengedrückte Schiessbaumwolle wird leichter zersetzt. In langhalsigen Kolben, mit Schiessbaumwolle gefüllt und mittelst eines Glasstabes comprimirt, hielt sich, nachdem die Luft ausgepumpt und die Kolben zugeschmolzen worden, die Schiessbaumwolle vollkommen und zeigte keine Spur von Zersetzung, wogegen dasselbe Präparat in Kolben mit eingeschliffenen Glas- oder Korkstopfen verwahrt, oder nur mit Papier verbunden, sich sämmtlich nach einigen Monaten (im Jahre 1862) zersetzt hatte. Es dürfte demnach von Werth sein, im grösseren Massstabe Versuche anzustellen, die Schiessbaumwolle im luftleeren Raume zu conserviren.

Das Ergebniss der Versuche im Kurzen ist: Schiessbaumwolle, welche sich im Vacuum, ohne Veränderung zu erleiden, aufbewahren lässt, zieht sich zusammen bei freiwilliger Zersetzung, unter Beibehaltung ihrer Form und Textur, darauf condensirt sie sich noch stärker und verwandelt sich in eine homogene Masse von gummiartigem Ansehen; hernach verwandelt sie sich unter Aufblähen in eine feste, weisse, wie Zucker aussehende Substanz von stark saurer Reaction, welche unter andern Bestandtheilen eine bedeutende Menge Glykose und auch eine neue Säure enthält. (*Compt. rend.* — *Dingl. Journ.*)

Bkb.

Ueber spontane Veränderungen der Schiessbaumwolle.

Schiessbaumwolle wurde von Ch. Blondeau in weithalsigen Flaschen mit einem am Stopfen befestigten Stück Lackmuspapier eingeschlossen, einige dieser Flaschen in einen dunklen Schrank, andere in das diffuse Tageslicht gebracht, noch andere dem directen Sonnenlichte ausgesetzt. Die im Dunkeln stehende Schiessbaumwolle begann sich erst nach 2 Monaten zu verändern, indem sich erst dann das Lackmuspapier röthete. Nach 3 Monaten war der Kork deutlich aufgefressen, das Innere der Flaschen

roch nach salpetriger Säure. Die bisher erhaltene faserige Structur begann nach 4 Monaten sich zu verändern, die Wolle drückte sich mehr zusammen und nahm schliesslich die Form eines Pilzes an, der auf seiner Oberfläche mit einer gummiartigen Substanz bedeckt war. Der Kork war unterdessen völlig gelb geworden und zerfiel bereits in einzelne Stücke. Nach Erneuerung desselben hörte im sechsten Monat die Entwickelung der sauren Dämpfe etwas auf, die frei werdenden Gase blieben in der Masse eingeschlossen, die sich mehr und mehr aufblähte und ein schwammartiges Ansehen annahm. Nach einem Jahre schien die Zersetzung beendigt zu sein.

Zur Bereitung der Schiessbaumwolle war ein Gemisch von 1 Th. Salpetersäure und 2 Th. Schwefelsäure verwendet worden. Vorher war die gereinigte Baumwolle mit Aether und Alkohol gewaschen worden.

Zuerst verlor diese Schiessbaumwolle Salpetersäure durch die Zersetzung und wurde zu Stickstoffbaumwolle, wie aus Folgendem hervorgeht. Nach viermonatlichem Verbleiben in der Flasche war die Schiessbaumwolle noch eben so faserig wie im Anfang, aber sehr stark sauer. Wäscht man sie nun mit destillirtem Wasser ab, so ist in der Flüssigkeit keine Spur einer organischen Säure zu finden. Die rückständige Wolle explodirt nicht mehr, sie zerfliesst wie Salpetersäurebaumwolle und löst sie wie diese in Essigsäure und in einem Gemisch von Alkohol und Aether. Die Zersetzung schreitet aber weiter fort. Nach 6 Monaten entsteht eine gummiartige zusammenhängende in Wasser nur theilweise lösliche Flüssigkeit. Das Ungelöste ist Xyloidin, das gelöste Zuckersäure.

Die Salpetersäurebaumwolle hat sich also durch Wasseraufnahme in Xyloidin und dann in Zuckersäure verwandelt, wobei sich Stickoxyd bildet, welches, in der Masse eingeschlossen, ihr das schwammige Ansehen verleiht.

Abermals etwas später findet sich Glykose und Oxalsäure darin, die durch absoluten Alkohol von einander zu trennen sind. Aus 30 Grm. Schiessbaumwolle wurden 3,5 Grm. vollkommen krystallisirten Zuckers erhalten. Die Reihenfolge obiger Veränderungen ist dieselbe wie wir sie bei der Wirkung der Salpetersäure auf Cellulose gefunden haben, nur mit dem Unterschiede, dass im ersteren Fall Glykose auftritt. Dies hat seinen Grund wahrscheinlich darin, dass 2 Aeq. Salpetersäure

des Xyloidins durch 2 Aeq. Wasser ersetzt werden, wie folgende Gleichung zeigt:

$$C^{12}H^{10}O^{10}, 2\,NO^5 + 8\,HO = C^{12}H^{10}O^{10}, 2\,HO + 2\,NO^5 + 6\,HO.$$

Im diffusen Tageslichte gehen die Umwandlungen ebenfalls, aber mit grösserer Geschwindigkeit vor sich, nach 4 Monaten ist die Zersetzung vollkommen vor sich gegangen. Im directen Sonnenlichte gehen ganz andere Veränderungen mit der Schiessbaumwolle vor. Die Masse wird dunkelgelb, wird vollständig in Wasser löslich und mit Kali in der Wärme behandelt, giebt die Lösung Ammoniak aus. Es verwandelt sich in diesem Falle ein Theil der Salpetersäure in Ammoniak, welches sich mit der noch unzersetzten Schiessbaumwolle zu einer neuen Substanz verbindet, die sich auch noch bei einer Temperatur von 100^0 bildet, und auf die Blondeau bei Beschreibung der Wirkung der Wärme auf Schiessbaumwolle weiter sich aussprechen wird. (*Compt. rend. T. 60. — Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 94. 5.*) *B.*

Einwirkung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff auf Schiessbaumwolle.

Schiessbaumwolle von der Zusammensetzung $C^{12}H^{10}O^{10}(NO^5)^3$ absorbirt Ammoniakgas und bildet damit eine constante, an der Luft unveränderliche Verbindung von der Zusammensetzung $C^{12}H^{10}O^{10}(NO^4)^3(H^2N)^3$. Diese ist als ein Triamid zu betrachten und ihre Entstehung erklärt sich durch die Formel $C^{12}H^{10}O^{10}(NO^5)^3 + 3\,H^3N = C^{12}H^{10}O^{10}(NO^4)^3(H^2N)^3 + 3\,HO$. Blondeau giebt ihm den Namen Nitrocellulose-Triamid. Hieraus wurde durch Behandlung mit Kalilauge das Nitrocellulose-Kalium-Triamid, $C^{12}H^{10}O^{10}(NO^4)^3, \left.K^3, H^3\right\}N^3$, und aus diesem mittelst eines löslichen Bleisalzes Nitrocellulose-Kalium-Blei-Triamid, $C^{12}H^{10}O^{10}(NO^4)^3, K^3, \left.Pb^3\right\}N^3$ dargestellt.

Mit Ammoniak gesättigte Schiessbaumwolle kann noch Schwefelwasserstoff aufnehmen und giebt damit eine neue Verbindung $C^{12}H^{10}O^{10}, (NO^3)^3H^6N^3S^3$ Nitrocellulose-Triamid-Sulphür, deren Entstehung durch die Gleichung $C^{12}H^{10}O^{10}(NO^4)^3(H^2N)^3 + 3\,HS = C^{12}H^{10}O^{10}(NO^3)^3(H^2N)^3S^3 + 3\,HO$ dargestellt wird. (*Compt. rend. 1864. — Chem. Centrbl. 1865. 3.*) *B.*

Conservirung des Holzes durch Kupfer- und Eisenvitriol.

Payen hat durch General Morin Holz von einem sehr gut conservirten Rade erhalten, das in einer portugiesischen Kupfermine zum Schöpfen der Grubenwässer benutzt wurde und dessen Construction auf ein Alter von mehr als 1400 Jahren zurückweist. (*Compt. rend. T. 58.*)

Späne dieses Holzes waren braun gefärbt und verloren bei 100^0 0,1426 Wasser, was der hygroskopischen Feuchtigkeit von normalem Holz entspricht. Sie gaben 8,83 Proc. Asche, die 2,581 Eisenoxyd und 0,33 Kupferoxyd enthielt. Diese letztere Zahl entspricht 1,0368 krystallinischem Kupfervitriol; da nun die scheinbare Dichte des getrockneten Holzes = 0,406 war, so enthielt demnach ein Cubikmeter 406 . 1,0368 = 4,109 Kilo Kupfervitriol, d. i. fast genau die Menge 5 — 6 Kilo, wie sie sich als nützlich während 15 Jahren bei Imprägnation von Eisenbahnschwellen, Telegraphenstangen herausgestellt hat. Die in dem getrockneten Holze ferner enthaltenen 2,581 Eisenoxyd machen für 1 Cubikmeter 12,701 Kilo dieses Oxyds, welches offenbar mit zu dieser auffallenden Conservirung beigetragen hat.

Die äusserste Schicht gab nach dem Trocknen und Verbrennen 21,7 Proc. einer rothbraunen Asche, die 10,4 Eisenoxyd und 0,6 Kupferoxyd enthielt.

Die ausserordentlich lange Conservirung ist gewiss auch dem Umstande mit zuzuschreiben, dass das Holz fortwährend der Einwirkung dieser Salze oder der Feuchtigkeit ausgesetzt war; jedenfalls würde es beim Liegen an der Luft nicht so lange conservirt geblieben sein.

Payen erinnert dabei an ähnliche Beobachtungen in anderen Bergwerken. So schreibt schon Pallas 1719, dass man das Holz in den Erzgruben dadurch conservirt, dass man es mit Eisenvitriol tränkt und dann durch Eintauchen in Kalkwasser den Vitriol zersetzt. Das Holzwerk in den Salzbergwerken zu Hallein bei Salzburg zeigt gleichfalls eine solche ausserordentliche Dauerhaftigkeit, es mag wohl schon vor Anfang unserer christlichen Zeitrechnung in den dortigen Gängen eingesetzt worden sein. (*Journ. für prakt. Chemie. Bd. 95. 2 u. 3.*)

B.

Einfaches Mittel, um Holzstoff im Druckpapier zu erkennen; von S. Schapringer.

Leicht, einfach und sicher ist zu diesem Zweck die Probe mit schwefelsaurem Anilin und zwar zeigt sich die Reaction nicht nur bei Fichtenholz, sondern auch bei Weissbuche, Pappel, Linde, Weissbirke, Erle und Ahorn, welche sämmtlich zu Versuchen verwandt wurden. Selbst der holzige Theil des Hanf- und Flachsstengels und im geringen Masse das Roggenstroh und die Kokosfaser werden dadurch gelb gefärbt, nicht aber die reine, wenn auch ungebleichte Hanf-, Flachs- und Baumwollfaser. Der gelbfärbende Stoff wird weder durch Wasser, noch durch heisse verdünnte Säuren, ätzende und kohlensaure Alkalien entfernt und ist hierzu eine energische oder eine sehr lange dauernde Einwirkung von oxydirenden Agentien erforderlich, bei welcher auch die Pflanzenfaser selbst angegriffen und zerstört wird. Nur bei Papieren, welche aus sogenanntem Werg fabricirt sind, kann ein Irrthum statt finden, doch werden hieraus gefertigte Sachen, wie Stricke, Bindfaden, selten zu Druckpapier verarbeitet.

Zur Probe sind an Geräthschaften erforderlich ein Spirituslämpchen und einige Proberöhren; an Reagentien käufliches Anilin (sog. Anilinöl) und verdünnte Schwefelsäure, 1 Säure auf 5 Wasser. Man giebt zwei Tropfen Anilin in die Epouvrette, hierauf einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure, giesst etwas Wasser hinzu und erwärmt die Flüssigkeit auf der Lampe. In die harte Lösung lässt man ein Schnitzel des zu untersuchenden Papieres fallen, und dasselbe wird bei Gegenwart von Holzstoff mehr oder weniger intensiv citronengelb gefärbt erscheinen. Durch eine Loupe kann man sehr gut sehen, wie die gelben Holzparthien mehr oder weniger zerstreut in der weissen oder nur sehr wenig gefärbten Grundmasse von Baumwolle und anderen Fasern vertheilt sind.
(*Wochenschr. des niederösterr. Gewerbever. 1865. No. 15. — Dingl. Journ. Bd. 167. Hft. 2. S. 166.*) *Bkb.*

IV. Literatur und Kritik.

Canstatt's Jahresbericht über die Fortschritte in der Pharmacie und verwandten Wissenschaften in allen Ländern im Jahre 1864. Redigirt von Prof. Dr. Scherer, Prof. Dr. Virchow und Dr. Eisenmann. Verfasst von Dr. Eisenmann in Würzburg, Dr. Eulenburg in Berlin, Prof. Dr. Fick in Zürich, Prof. Dr. Husemann in Göttingen, Prof. Dr. Löschner in Prag, Prof. Dr. Scherer in Würzburg und Prof. Dr. Wiggers in Göttingen. Neue Folge. 14. Jahrgang. II. Abtheilung. Würzburg, Druck und Verlag der Stahel'schen Buch- und Kunsthandlung.

Das Werk enthält:

I. Bericht über die Leistungen in der physiologischen Physik, von Adolf Fick in Zürich.

1. Allgemeine Physik. 2. Mechanik. 3. Optik. 4. Wärmelehre. 5. Elektricitätslehre.

II. Bericht über die Leistungen in der physiologischen Chemie (unter Mitwirkung des Dr. Medicus) von Prof. Dr. Scherer in Würzburg.

Allgemeine Literatur. Oxydation, Gährung, Verwesung, Luft. Nahrungsmittel und die darin vorkommenden chemischen Stoffe. Ueber Verdauung und die dabei betheiligten Flüssigkeiten. Bestandtheile der Gewebe und Organe.

Ueber Harn. Friedländer hat die bekannte Frage über den Zuckergehalt des normalen Harns einer neuen Prüfung unterworfen. Der Umstand, dass die Böttger'sche Probe, auch bei positivem Resultate der übrigen Methoden zum Zuckernachweise, stets negativ ausfiel, im Zusammenhalt mit der Thatsache, dass auch andere Stoffe als Zucker dieselben Proben liefern und im Harne anwesend sind, liessen Friedländer zweifeln, ob die reducirende Substanz im Harn wirklich Zucker oder ein anderer Körper sei. Auch die Gährungsprobe verwirft Friedländer als ungenügend. Ebenso bezweifelt er die von Tuchen angegebene Reindarstellung des Harnzuckers mittelst Alkohol und Kali, gestützt auf Umstände in Tuchen's eigenen Versuchen.

Friedländer bestand deshalb nicht auf Reindarstellung des Zuckers oder fraglichen Stoffes, sondern suchte ihn gegenüber den schon bekannten Harnbestandtheilen und dem Zucker durch bebestimmte Reactionen zu charakterisiren. Um Zucker nachzuwei-

sen, müssen alle bekannten Proben (Trommer, Böttger, Heller) zusammentreffen. Aber selbst dieses ist stricte noch nicht beweisend für wirklichen Zucker, während das Ausbleiben einer einzigen beweist, dass die Substanz kein Zucker ist.

Friedländer untersuchte die normalen und abnormen Harnbestandtheile auf ihr Verhalten gegen die Trommer'sche (T. Pr.), Heller'sche (H. Pr.), Böttger'sche (B. Pr.) und Fehlingsche (F. Pr.) Probe. Als normale Harnbestandtheile wurden angenommen: Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure, Kreatinin, Xanthin, Hypoxanthin, Fette (durch Aether erhalten), Pigment mit Schleim (durch Dialyse erhalten), Destillate des Harns. Ferner wurden in Betracht gezogen: Leucin, Tyrosin, Kreatin, Guanin, Milchsäure, Benzoësäure, Bernsteinsäure, Glycerin, Aldehyd.

Von diesen besassen Lösungsvermögen für Kupferoxydhydrat: Harnsäure, Kreatin, Kreatinin, Milchsäure, Glycerin. Von diesen reduciren Oxyd zu Oxydul alle; nur Milchsäure schied ein Gemenge von Oxydoxydul aus und Kreatin und Kreatinin hielten Cu^2O in Lösung.

Bräunung durch Erhitzen mit Natronlauge bewirkte Aldehyd, das Wismuthoxyd roducirte keiner von allen diesen Stoffen.

Xanthin und Hypoxanthin waren negativ gegen alle Proben.

Friedländer weist nach, dass vor allen Methoden zur Darstellung von Zucker aus Harn keine geeignet sei, Spuren desselben anzugeben; weder die Ausfällung mit Kali und Alhohol, noch die mit Bleiacetat und Ammoniak geben genaue Fällungsresultate, und er schliesst weiter: Da nie die Böttger'sche Probe eintrat, so ist der Stoff kein Zucker, denn reiner Zucker giebt stets die Böttger-sche Probe.

Aus einer Bemerkung Huppert's über die Titrirung der Harnsäure mit Jod, wonach ein Jod bindender Körper im Harn enthalten und möglicher Weise identisch sei mit dem das Kupferoxyd reducirenden, aufmerksam gemacht, versuchte Friedländer das Jod als Differentialreagens zu benutzen und er fand:

Dass Zucker von alkoholischer Jodlösung nicht verändert werde, wohl aber durch eine Lösung von Jod in Jodkalium; in letzterem Falle wird er in eine Substanz verwandelt, die noch grösseres Reactionsvermögen für CuO besitzt als reiner Zucker, dagegen Wismuthoxyd nicht schwärzt, und geht endlich in einen Stoff über, der keine Reductionseigenschaften mehr besitzt.

Milchzucker wird durch Jodkalium-Jodlösung nicht zersetzt, wohl aber Krümelzucker. Statt Jod angewandtes Chlor gab als Resultat: weder Krümel- noch Milchzucker werden in kalter, neutraler oder saurer Lösung zerstört.

Wendet man alle diese Sätze auf den Körper im Harne an, so ergiebt sich, dass er sicher kein Zucker ist, wenn er durch Chlor zerstörbar, aber unzerstörbar ist durch Jodkalium-Jodlösung. In den entgegengesetzten Fällen kann die Substanz Zucker sein.

Auf seine Versuche gestützt, behauptet nun Friedländer, dass im normalen Harne Zucker nicht vorhanden ist.

Um den Zucker aus dem Harne zu isoliren, benutzte Friedländer das Verhalten zu Chlor, welches den Zucker nicht zerstört, wohl aber die übrigen organischen Bestandtheile.

Es wurden mit Chlor behandelt: 14 Mal normaler Harn von 6 gesunden Personen und 17 Mal Harn von 16 verschiedenen Kranken. Der Harn verhielt sich dabei so: er wird fast entfärbt, setzt einen amorphen weissgelben Niederschlag ab (bei einigen Harnen

ein stinkendes flüchtiges schweres Oel, welches sich in KaO, Co^2 löst und nicht reducirt). Der Niederschlag reducirt nicht. Die reducirende Substanz zeigte sich in 14 normalen Harnen 7 Mal, unter 17 kranken 11 Mal. Schwärzung des *Magist. Bismuthi* trat in keinem Falle ein.

Unter 18 Harnen (darunter 7 normale) war die reducirende Substanz zu finden; sie schwärzte aber nicht BiO^3, sie war durch Jodkalium-Jodlösung nicht zerstörbar, war aber kein Zucker.

Friedländer hat die Jodbehandlung des gechlorten Harns, die so entscheidend für die Frage ist, nur in drei Fällen durchgeführt, aber hier stets das Resultat erhalten, dass die Substanz kein Zucker sein könne.

Ebenso lässt sich mit Sicherheit annehmen, dass die reducirende Substanz in allen Fällen dieselbe ist, da bei Eintreffen der übrigen Zuckerproben die Böttger'sche stets negativ ausfällt, und dass sie von Jod nicht verändert wird, da die Reduction vor und nach der Jodirung stets gleich stark ist.

Friedländer hat schliesslich auch noch gefunden, dass die reducirende Substanz oder das Gemenge solcher Substanzen krystalloider Natur ist und dem Harn durch Schütteln mit Chloroform nicht entzogen wird.

Zur genauen Bestimmung des Harnstoffs soll nach den Versuchen von Rautenberg (die nach dessen Tode von Henneberg mitgetheilt worden) folgendes Verfahren einzuschlagen sein: Von der harnstoffhaltigen Flüssigkeit werden zwei Proben à 15 C.C. übergossen. Die eine davon säuert man mit 1 Tropfen Salpetersäure schwach an und fügt dann so lange von der Normal-Quecksilberlösung (30 C.C. = 15 C.C. 2proc. Harnstofflösung) hinzu, bis sich eine bleibende Trübung einstellt. Die Anzahl der hierbei verbrauchten Quecksilberlösung bildet die Correction für Kochsalz.

Die zweite Probe dient zum Ausfällen des Harnstoffs. Man lässt die Quecksilberlösung ohne vorhergehende Ansäuerung der Probe allmälig zufliessen und bewirkt die Neutralisation der beim Entstehen des Harnstoff-Quecksilberoxyds frei werdenden Salpetersäure durch successiven Zusatz kleiner Mengen von kohlensaurem Kalk. Zur Prüfung, ob aller Harnstoff ausgefällt ist, bringt man mit dem Glasstabe einen starken Probetropfen auf eine sorgfältig gereinigte, auf der unteren Seite dicht mit Asphaltfirniss überzogene Glasplatte und bedeckt denselben mit 1 Tropfen in Wasser aufgerührten kohlensauren Natrons, wobei das Erscheinen der ersten deutlichen Spuren einer gelben Färbung die Beendigung der Reaction anzeigt. Durch die Anwendung des doppelt-kohlensauren Natrons anstatt des seither gebräuchlichen einfach-kohlensauren Natrons ist man nach Henneberg im Stande, den Harn bis auf 0,1 bis 0,2 C.C. Quecksilberlösung (= 1 — 2 Milligrm. Harnstoff) mit Sicherheit auszutitriren.

Zur Ammoniakbestimmung im Harn sind bekanntlich von Neubauer, Schlösing, Boussingault und in neuester Zeit von Mohr Vorschläge gemacht worden. Es war insbesondere das Verfahren von Mohr, welches Rautenberg einer speciellen Prüfung unterzog, da dasselbe, wenn fehlerfrei, vermöge seiner Einfachheit und raschen Ausführbarkeit viele Vortheile dargeboten hätte.

Das Princip der Mohr'schen Methode ist aber das, dass Ammoniaksalze, indem sie durch Aetzkali zersetzt werden, so viel Aetzkali neutralisiren, als sie selbst Säure an dieselbe abgeben, dass

aber Harnstoff bei seiner Zersetzung durch Aetzkali beim Kochen kein neutrales Kalisalz, sondern alkalisch reagirendes kohlensaures Kali bildet. Wenn daher die Alkalität des mit Normal-Kalihydrat versetzten Harnes nach dem Kochen bis zum Austreiben alles Ammoniaks gemessen wird, so ist die geminderte Alkalität gleich dem entwichenen Ammoniak der Ammoniaksalze. Rautenberg fand nun, dass bei Befolgung dieses Verfahrens mit Rinderharn nach Mohr's Vorschrift und mit verschiedenen Modificationen im Vergleich zu den Methoden von Schlösing, Neubauer und von Boussingault constant ein Ammoniak-Ueberschuss und zwar meistens ein ziemlich beträchtlicher erhalten wird. Rautenberg glaubt, dass dieser Ueberschuss dadurch entstehe, dass gewisse neutrale Extractivstoffe durch die Einwirkung des Alkalis in Stoffe von saurer Natur übergeführt werden, wodurch dem zugesetzten Alkali theilweise seine Alkalität genommen wird. Der Ammoniakgehalt des Rinderharns selbst bewegte sich nach den vorgenommenen Bestimmungen zwischen 0 bis 0,009 Proc., was auf 24 Stunden nur 2,1 Grm. N ausmacht.

III. Bericht über die Leistungen in der pathologischen Chemie, von Prof. Dr. Scherer in Würzburg.

Grote hat, im Besitze eines Cystin-Steines, denselben verwendet, um eine neue Elementaranalyse dieses seltenen Stoffes anzustellen, indem die von Gmelin zuerst angenommene Formel $C^8 H^7 NS^2 O^4$ nicht ganz mit der Thaulow'schen Analyse übereinstimmt. Die Elementaranalyse dieses Cystin-Steines ergab folgende Verhältnisse:

Kohlenstoff	30,07
Wasserstoff	5,83
Schwefel	26,60.

Diese Zahlen stimmen mit der Gmelin'schen Formel ganz gut überein, während die Thaulow'sche Formel nur 5,00 Wasserstoff voraussetzen würde, wie Thaulow in der That auch nur 5,10 Proc. Wasserstoff gefunden haben will.

IV. Bericht über die Leistungen im Gebiete der Balneologie, von Prof. Dr. Löschner in Prag.

I. Allgemeiner Theil.

Aus Löschner's Bericht über die kurörtlichen Verhältnisse Böhmens geht hervor, dass der früher benutzte, zuletzt verschollene Sprudelsäuerling Carlsbads wieder aufgedeckt wurde, gefasst und nach Aussen geleitet: er giebt in 1 Minute 6 Seidel Wasser, das hell, klar und perlend ist, angenehm laugenhaft prickelnd schmeckt, eine Temperatur von 21° R. hat und nach Göttl in 1 Pfde. = 7680 Gran folgende Bestandtheile enthält:

Schwefelsaures Kali	0,5631	Gran
„ Natron	6,6225	„
Chlornatrium	2,8908	„
Kohlens. Natron	3,7095	„
„ Kalk	1,1773	„
„ Magnesia	0,1409	„
„ Eisenoxydul	0,0064	„

Thonerde	0,0018	Gran
Kieselerde	0,1536	„
Organische Stoffe	0,0783	„
Summe	15,3442	Gran
Kohlensäure	10,202	„
oder freie u. halbgebundene Kohlensäure	8,693	„

Diese Quelle wird vorzüglich als Unterstützungsmittel der Kur in Carlsbad bei chronischen Reizzuständen der Schleimhaut des Respirations- und Digestions-Apparates, dann bei einer grossen Anzahl von Neurosen, so wie bei Hyperästhasie der kurbrauchenden Individuen von wesentlichem Vortheil sein und nähert sich in dieser Beziehung den Quellen von Ems, übertrifft dagegen, was die stetige Temperatur von 21⁰ R. anlangt, die Quellen von Gleichenberg.

Löschner reihet hieran die Analyse der noch wenig bekannten Hochberger Quelle, die einen neuen Beleg dafür liefert, dass sämmtliche Carlsbader Quellen einem und demselben Heerde entspringen; sie hat bei + 30⁰ R. Temperatur ein spec. Gewicht von 1,00491; ihre übrigen physikalischen Eigenschaften sind die der andern Carlsbader Thermen. Nach Göttl sind in 1 Pfunde = 7680 Gran folgende Bestandtheile enthalten:

Schwefelsaures Kali	9,523	Gran
„ Natron	14,269	„
Kohlensaures Natron	8,931	„
Chlornatrium	8,163	„
Kohlens. Kalk	2,547	„
„ Magnesia	0,352	„
„ Eisenoxydul	0,002	„
Thonerde	0,254	„
Kieselerde	0,552	„
Summe	44,593	Gran
Kohlensäure	18,296	„
Abdampfrückstand	44,079	„

II. Specieller Theil.

1. Alkalische, alkalisch-salinische und alkalisch-salinisch-muriatische Quellen.

Die Constantinsquelle zu Gleichenberg entspringt einer Trachytspalte am Fusse des Sulzkegels mit einer Temperatur von 16,4⁰ C. und einem spec. Gewichte = 1,00572. Ihr Wasser perlt lebhaft und besitzt den angenehm salzigen Geschmack eines starken Natronsäuerlings. Nach Gottlieb sind in 1 Civilpfunde = 7680 Gran enthalten:

Einfach-kohlens. Kali	0,4302	Gran
„ Natron	19,2911	„
„ Lithion	0,0377	„
Schwefelsaures Natron	0,6106	„
Phosphorsaures Natron	0,0130	„
Chlornatrium	14,2161	„
Einfach-kohlens. Baryt	0,0010	„
„ Kalk	2,7211	„
„ Bittererde	3,6414	„
„ Eisenoxydul	0,0263	„
„ Manganoxydul	0,0048	„

Neutral phosphors. Thonerde...	0,0060	Gran
Kieselsäure	0,4870	„
Summe der fixen Bestandtheile	41,4862	Gran
Die zur Bildung der doppelt-kohlensauren Salze nöthige Kohlensäure beträgt.....	11,2850	„
Die freie absorbirte Kohlensäure	17,4050	„
Summe aller wägbaren Bestandtheile	70,1762	Gran.

Die Klausner-Quelle (Klausner Stahlwasser) entspringt bei Gleichenberg in der sog. Klause, einem engen, waldigen Thale, 240 Fuss über der von Gleichenburg nach Feldbach führenden Strasse. Gottlieb fand bei einer Luftwärme von 22° C. die Temperatur des in ein grösseres Glasgefäss gefüllten Wassers auf 10,5° C.; dieses perlt nur schwach, ist ungemein klar und zeigt einen eigenthümlichen, eisenhaft schrumpfenden, aber nicht unangenehmen Geschmack von kohlensaurem Eisenoxydul und Kieselsäure.

In 1 Civilpfunde sind enthalten:

Schwefelsaures Kali.............	0,0533	Gran
„ Natron	0,0844	„
Phosphorsaures Natron.........	0,0113	„
Einfach-kohlens. Natron........	0,1124	„
Chlornatrium....................	0,0014	„
Einfach-kohlens. Eisenoxydul..	0,0797	„
„ Kalk.........	0,1811	„
„ Bittererde....	0,0454	„
Phosphorsaure Thonerde.......	0,0075	„
Kieselsäure	0,5474	„
Summe der festen Bestandtheile.....	1,1239	Gran
Zur Bildung der Bicarbonate nöthige Kohlensäure................	0,3797	„
Freie absorbirte Kohlensäure........	14,0923	„
Summe aller wägbaren Bestandtheile	15,5959	Gran.

Die festen Bestandtheile der Klausner-Quelle enthalten in 100 Theilen 8,21 Th. kohlensaures Eisenoxydul und die bedeutende Menge von 52,98 Th. Kieselsäure.

Das Wasser der neuen Felsen-Quelle in Ems quillt, wie Spengler berichtet, aus einer Bergspalte von etwa 8 Fuss über dem Boden hervor und rinnt perlend klar in den Felsen herunter, sammelt sich in einem kleinen gemauerten Bassin und läuft aus diesem frei in einen Abzugscanal ab. Nach Mohr war im Jahre 1861 die Temperatur = 32,4° R., jetzt ist sie 31° — 32° R. und in 7680 Gran finden sich an Bestandtheilen:

Kohlensaures Natron...........	10,1875	Gran
„ Kali.....	0,1827	„
Kochsalz.........................	7,5125	„
Glaubersalz	0,5521	„
Kohlens. Kalk..................	1,1673	„
„ Magnesia.............	0,7265	„
„ Eisenoxydul	0,0389	„
Thonerde.........................	0,0960	„
Kieselsäure......................	0,4531	„
Summe...	20,9166	Gran
Freie Kohlensäure..............	2,7541	„
Halbgebundene Kohlensäure....	9,5528	„
Zusammen...	33,2235	Gran.

In Betracht der Verhältnisse der neuen Quelle kam Ludwig zu dem Schlusse: dass die Emser Thermalquellen ihre Wärme nicht aus den Erdtiefen empfangen, sondern dass das von oben eindringende Wasser in einem bituminösen Schieferlager der Deconformation erhitzt wird.

Die in früheren Zeiten vielfach besuchte, aber seit dem Ende des vorigen Jahrhunderts am Rheine überschwemmte und erst vor einigen Jahren wieder aufgefundene Rhenser Mineralquelle entspringt mit dumpfem Getöse armdick in einem aus Grauwacken und Thonschiefer bestehenden, durch das Rheinstrombett streichenden Felsenriffe; bei mitterem Wasserstande ungefähr 15 Fuss tief unter dem Spiegel des Rheins; ihre Temperatur ist = 8,4^0 R. und in 10,000 Theilen oder 20 Pfd. Wasser fand Mohr an festen Bestandtheilen:

Kohlensaures Natron	7,102	Gran
Chlornatrium	12,657	„
Schwefelsaures Natron.....	9,585	„
Kohlensauren Kalk.........	3,400	„
Kohlensaure Bittererde....	2,646	„
Eisenoxyd	0,023	„
Kieselerde	0,160	„
Kali eine Spur	—	
Summe...	35,573	Gran.

Mit Kohlensäure ist das Wasser vollkommen gesättigt; nach seiner Zusammensetzung gehört das Wasser zu den besten alkalischen Quellen des Rheinlandes.

2. *Bitterwässer.*

Die Quellen von d'Allancourt sind Quellen mit vorherrschendem Gehalte von schwefelsaurer Magnesia, während jene von Miers als Glaubersalzquellen sich darstellen.

3. *Alkalisch-salinisch erdige Quellen. Alkalisch-salinische und alkalisch-erdige Eisenwässer.*

Löschner theilt die Analyse der Franzensbader Loimanns-Quelle von Rochleder und jene der Cartellieri-Quelle von Göttl mit. Die erstere enthält in 1 Pfunde = 7680 Gran:

Schwefelsaures Natron...	16,46669	Gran
Chlornatrium	6,12019	„
Saures kohlens. Natron...	5,22639	„
Kohlens. Kalk	1,42848	„
„ Bittererde......	0,68667	„
„ Eisenoxydul....	0,41119	„
Kieselerde	0,42509	„
Summe der festen Bestandtheile...	30,76470	Gran.

Ausserdem sind darin enthalten: phosphorsaure Thonerde, Lithion und organische Substanz in geringen Theilen.

Die Cartelliere-Quelle enthält in 1 Pfunde = 7680 Gran:

Schwefelsaures Kali......	0,8743	Gran
„ Natron....	10,9094	„
Chlornatrium	4,4590	„
Kohlens. Natron	2,8508	„
„ Kalk	0,4155	„

Kohlens. Magnesia........	0,2219 Gran
„ Eisenoxydul.....	0,1766 „
Thonerde................	0,1306 „
Kieselerde...............	0,3080 „
Organische Substanz.....	0,0768 „
Summe der festen Bestandtheile	20,4229 Gran
Kohlensäure....................	17,3353 „

Imnau, schön und günstig in einem Wiesenthale der Eyach im ehemaligen Fürstenthum Hohenzollern-Sigmaringen gelegen, besitzt 6 Quellen, welche ihrem Gehalt und ihrer Heilkraft nach an Spaa, Schwalbach und Pyrmont anreihen; ferner eine Molkenanstalt, Kiefernadel- und Harzdampfbäder. Neben den früheren Analysen der Quellen von Siegwart (1831) und jener der Fürstenquelle von Gmelin veröffentlicht Egler auch die neueste chemische Untersuchung der Fürsten- und Kaspars-Quelle von Strecker (1864); es enthält:

	die Fürstenquelle		die Kasparsquelle	
Bei 15⁰ C. ein spec. Gewicht =	1,0026		1,0023	
	10,000 Theile	16 Unzen = 6780 Gran	10,000 Th. Wasser	1 Pfd. = 7680 Gran
Zweifach-kohlens. Kalk	14,730	11,313	14,546	11,171
„ Magnesia.....	4,137	3,177	2,221	1,705
„ Eisenoxydul..	0,052	0,040	0,525	0,403
„ Manganoxydul	0,100	0,077	0,322	0,247
Schwefels. Kalk	—	—	0,173	0,133
„ Magnesia	—	—	0,215	0,165
„ Kali................	0,888	0,682	0,144	1,110
„ Natron	—	—	0,385	0,296
Chlormagnesium...............	0,484	0,372	—	—
Chlornatrium...................	0,829	0,636	0,202	0,155
Chlorkalium....................	0,550	0,422	—	—
Kieselsäure.....................	0,073	0,056	0,116	0,089
Organische Substanz...........	1,450	1,114	0,715	0,549
Freie Kohlensäure	22,878	17,571	19,460	14,945
Summe...	46,171	35,460	39,024	29,968

Die Kasparsquelle, wohl die älteste und nach dieser neuesten Analyse auch die wichtigste der Imnauer Quellen, ausgezeichnet durch ihren Gehalt an Kohlensäure und reich an kohlensaurem Eisenoxydul, übertrifft an kohlensaurem Manganoxydul, welches in allen vorzüglichen Stahlwässern nie fehlt, sowohl die Rippoldsauer als auch die Schwalbacher Quellen und zeigt einen Vorzug vor andern Stahlsäuerlingen durch ihren geringen Gehalt an schwefelsaurem Kalk.

4. Alkalisch-muriatische Wässer. Soolquellen. Jodquellen und die See.

Nauheim besitzt gegenwärtig 5 Soolquellen, welche zum Theil zu Bädern, zum Theil zu Trinkkuren verwendet werden. Ueber die physiologischen Wirkungen der Nauheimer Trinkquellen spricht sich Beneke nach seinen schon früher angestellten Untersuchungen in Betreff einer sehr grossen Steigerung des Harnstoffgehalts des Harnes beim Genusse des Wassers sehr günstig aus.

5. Schwefelquellen.

Die Landecker vier Quellen enthalten nach der neuen Analyse von Meyer reichlich Schwefelwasserstoff und zwar fand derselbe in 16 Unzen aus der

	Georgen-	Marien-	Wiesen-	Mariannen-
	Quelle an Cubikzollen:			
Freien Schwefelwasserstoff.....	0,020	0,033	0,036	0,023
Gesammten Schwefelwasserstoff	0,042	0,056	0,056	0,062.

An neuen Bestandtheilen der Thermen von Landeck hat Meyer noch Spuren von Jodnatrium gefunden.

Grange fand bei der Analyse des Mineralwassers von Gréoulx in 1,000 Grm. = 1 Liter:

Hydrothionsaures Gas		0,00157	
Stickstoff		Spuren	
Salzigen Rückstand von 100°		2,610	
Schwach rothen Rückstand		2,380	
In alkoholisirtem Wasser lösliche Salze		2,050	2,619
Unlösliche Salze		0,360	
Organische Materie		0,209	
Lösliche Salze:	Kalksulfür	0,050	2,059
	Sodiumchlorür	1,541	
	Magnesiumchlorür	0,195	
	Schwefelsaures Natron	0,150	
	Kieselerde	0,010	
	Thonerde	0,049	
	Natrium-Bromür und Jodür	0,064	
Unlösliche Salze:	Kohlensauren Kalk	0,155	0,370
	Kohlensaure Bittererde	0,059	
	Schwefelsauren Kalk	0,156	

Die Quelle giebt in 1 Minute 1,200 Liter Wasser von einer Temperatur = 36,5° C.

V. Bericht über die Leistungen in der therapeutischen Physik, von Dr. Eisenmann.

VI. Bericht über die Leistungen in der Heilgymnastik, von Prof. Dr. Eulenburg zu Berlin.

Dr. L. F. Bley.

Dr. Helwig's Werk: „Das Mikroskop in der Toxikologie“.

Die Theilnehmer der General-Versammlung des deutschen Apotheker-Vereins zu Wiesbaden, 1864, werden sich gern des interessanten Vortrages erinnern, womit Dr. A. Helwig aus Mainz dieselbe erfreute.

Das damals angekündigte Werk, „Das Mikroskop in der Toxikologie“, ist nun vollständig erschienen und entspricht gewiss den Erwartungen Aller, welche in jener Versammlung dem Vortrage mit Spannung folgten und die bereits dargestellten und vorgelegten photographischen Abbildungen mikroskopischer Präparate anschauen konnten. Da das Verhalten der Alkaloide gegen chemische Reagentien mich längere Zeit beschäftigt und mir grosses Interesse

eingeflösst hatte, so habe ich denn gleich beim Erscheinen der ersten Lieferung dieselbe studirt und fühle mich nun nach Vollendung des Werkes veranlasst, die so höchst werthvolle Arbeit zu empfehlen. Das Buch unter dem Titel, „Das Mikroskop in der Toxikologie“ ist von dem Verfasser noch näher bezeichnet: Beiträge zur mikroskopischen und mikrochemischen Diagnostik der wichtigsten Metall- und Pflanzengifte, für Gerichtsärzte, gerichtliche Chemiker und Pharmaceuten, mit einem Atlas photographischer mikroskopischer Präparate. Der Verfasser hat von seinem Standpuncte, als praktischer Gerichtsarzt, nur diejenigen Pflanzen- und Metallgifte bearbeitet, welche für den Gerichtsarzt und gerichtlichen Chemiker von praktischer Bedeutung sind; als solche hat er aufgenommen: *Acid. arsenicos.*, *Hydrarg. bichlorat. corros.*, *Tart. stib.*, *Plumb. acet.*, *Stann. hydrochlor.*, *Argent. nitr.*, *Cuprum sulfur.*, *Morphium*, *Strychninum*, *Brucinum*, *Veratrinum*, *Atropinum*, *Aconitinum*, *Solaninum*, *Digitalinum*, *Coniinum*, *Nicotinum*. Verfasser hat nur das geschildert, was er selbst gesehen und bei Wiederholung der Versuche unter denselben Voraussetzungen immer wieder gesehen hat. Seine Schilderungen umfassen also mikrochemische und mikroskopische Erscheinungen resp. Bilder, welche sich durch Einwirkung chemischer Reagentien, durch Krystallisation oder Sublimation der Körper zeigen. Die Hinzuziehung des Mikroskopes bei Ermittelung eines Giftes ist um so wichtiger, als gerade, wie auch der Verfasser sagt: die Kleinheit der Gabe wesentlich mit zu dem Begriffe „Gift“ beiträgt. Das Mikroskop hat der Verfasser dadurch noch zu einer schärferen Waffe gemacht, dass er die Alkaloide zu sublimiren mit Glück versucht und die Sublimate photographirt hat; dadurch ist die Zahl der mit einem Atome eines Giftes möglichen Versuche vermehrt worden. Wer in der Lage gewesen ist bei einem Minimum, dem Richter Ja oder Nein sagen zu müssen, weiss zu schätzen, wenn die Zahl der möglichen Versuche um eine vermehrt wird. Das Werk aus zwei Lieferungen bestehend, enthält auf 150 Seiten, gross Octav, den Text, dem 64 Abbildungen, Photographien, mikroskopischer Präparate beigefügt sind. Nur Minima sind erforderlich und dürfen nur angewendet werden, um die Reactionen und Krystalle aus Auflösungen oder durch Sublimation zu erhalten, das ist gerade der grosse Nutzen den diese Arbeit der gerichtlichen Chemie bietet. Um mit Nutzen das Buch bei einer gerichtlichen Arbeit anwenden zu können, muss man sich aber mit den Operationen durch vorheriges Probiren selbst vertraut machen. Sehr charakteristisch sind die metallischen Niederschläge aus ihren Auflösungen durch Zink; so ist es nach Angabe des Verfassers noch leicht aus einem Tropfen einer Lösung von *Argent. nitric.* 1:20000, einen Silberbaum darzustellen, der ein charakteristisch mikroskopisches Bild zeigt.

Wenn auch die Untersuchung schon auf die Gifte ausgedehnt ist, welche praktische Bedeutung haben d. h. insofern das Mikroskop dabei helfen kann, so wird in der Folge doch der Kreis erweitert werden; hierbei möchte ich an das *Narcotin* erinnern. H. Rose, unser unvergesslicher Meister, hat in einer seiner letzten Arbeiten, Vierteljahrsschrift für gerichtliche und öffentliche Medicin von Wilhelm Horn, Januar 1865, uns gelehrt, dass bei einer Opium-Vergiftung leichter Narcotin nachzuweisen sei als Morphin; aus einer Abkochung von Mohnköpfen erhielt er ein krystallinisches Netzwerk von Narcotin, aber kein Morphin. Bei Opium-Vergiftungen hält er es daher für zweckmässig, aus der Gegenwart von Nar-

cotin und der Meconsäure die ferneren Schlüsse zu ziehen. Im Sommer vorigen Jahres hatte ich eine gerichtlich chemische Untersuchung, wo eine Mutter angeschuldigt war ihr Kind durch eine Abkochung von Mohnköpfen getödtet zu haben und somit Veranlassung Rose's Arbeit zu benutzen, dies führt mich auf den hier eingeschlagenen Seitenweg.

Der Verfasser macht unter „*Corrigenda*" darauf aufmerksam, dass in mehreren Exemplaren auf Taf. VIII. die beiden Bilder *Strychn. acet.* falsch aufgeklebt seien, was durch Betrachtung mit einer Loupe sich leicht ergäbe. Wenn auch nicht von Bedeutung möchte ich hier anreihen, dass auf Tafel II. die Bezeichnung nicht *Hydrarg. bichloric.*, sondern *H. bischlorat.* heissen muss. Wovon man gern spricht, sagt man leicht zu viel, ich schliesse deshalb mit dem Wunsche, dass es von Vielen gelesen werden möge.

Dr. Schlienkamp.

Bibliographischer Anzeiger für Pharmaceuten. 1866. No. 2.

Annalen der Landwirthschaft in den k. preuss. Staaten. 47. u. 48. Bd. Berlin, Wigandt u. Hempel. 5 *ℛ*.

— der Chemie u. Pharmacie v. Wöhler, J. v. Liebig u. H. Kopp. 4. Suppl.-Bd. 2. Heft. gr. 8. Leipzig, Winter. 2/3 *ℛ*.

Archiv für Naturgeschichte v. W. F. Erichson. 32. Jahrg. 1866. 2 Bde. in 3 Hftn. gr. 8. Berlin, Nicolai's Verl. 8 *ℛ*.

Apotheker-Zeitung für Mitteldeutschland. Correspondenzbl. für Apotheker, Droguisten u. Chemiker v. Dr. Hoppe. 1/4jährl. 1/2 *ℛ*.

Bibliotheca historico-naturalis, physico-chemica et mathematica, v. E. v. Zuchold. Jahrg. 1865. 1. Heft. Juli — Decbr. 9 *ngr.*

Blum, J. Reinh., die Mineralien in den Krystallformen geordnet. Ein Leitfaden zum Bestimmen ders. vermittelst ihrer krystallogr. Eigenschaften. gr. 8. 32 S. Leipzig, C. F. Winter. 1/3 *ℛ*.

Bruhns, Prof. Dr. C., Resultate aus den meteorolog. Beobachtungen, angestellt an mehreren Orten des Königr. Sachsen in den Jahren 1828—1863 an der 22. k. sächs. Station. Mit den monatl. Zusammenstellungen im statist. Büreau des Minist. des Innern. 1. Jahrg. gr. 4. Leipzig, Günther. 2 1/3 *ℛ*.

Crüger, Dr. F. E. J., Grundzüge der Physik in Rücksicht auf Chemie. 10. Aufl. Mit 170 in den Text gedr. Holzschn. gr. 8. 146 S. Erfurt, Körner's Verl. 16 *ngr.*

Encyklopädie, allgem., der Physik, von G. Karsten. 17. Lief. Lex.-8. Leipzig, Voss. 2 2/3 *ℛ*.

Flora von Deutschland, v. Prof. Dr. F. L. v. Schlechtendal. 20. Bd. 9. u. 10. Lief. Mit 20 col. Taf. 8. 40 S. Jena, Mauke. à 1/3 *ℛ*.

Fresenius, Geh. Hofr. Prof. Dr. R., Anleitung zur qualitat. chem. Analyse. 12. Aufl. gr. 8. 452 S. mit 1 Taf. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. 2 1/2 *ℛ*.

— Analyse der Trinkquelle zu Driburg, der Herster Mineralquelle, so wie des zu Bädern benutzten Satzer Badeschlammes. gr. 8. 44 S. Wiesbaden, Kreidel. 8 *ngr.*

Fuchs, Jos., Catalog der Hölzer-Sammlung des allgem. österreich. Apoth.-Ver. Lex.-8. 61 S. Wien, Tendler & Comp. 8 *ngr.*

Hallier, Prof. Ernst, die pflanzlichen Parasiten des menschlichen Körpers. Mit 4 Kpftaf. (wovon 3 col. in gr. 8. u. gr. 4. (116 S.) Leipzig, Engelmann. 1 ℛ 6 *ngr.*

Handverkauf-Taxe für Apotheker. 4. Aufl. gr. 8. (128 S.) Berlin, Gärtner. $\frac{1}{2}$ ℛ.

Hager, Dr. Herm., das Mikroskop u. seine Anwendung. Leitfaden bei mikroskop. Untersuchungen für Beamte der Sanitätspolizei. 2. Aufl. Berlin, Springer's Verl. $\frac{2}{3}$ ℛ.

Graham-Otto's ausführl. Lehrbuch der Chemie. 2. Bd. Anorgan. Chemie v. Prof. Dr. Otto. 4. Aufl. 1. Abth. 7. u. 8. Lief. gr. 8. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. à Lief. $\frac{1}{2}$ ℛ.

Heschel, Prof. Dr. Rich., über Trichinen, Trichinenkrankheit u. die Schutzmassregeln. Mit 1 lith. Taf. gr. 8. Leuschner & Lubowsky. 6 *ngr.*

Kirchhoff, G., Untersuchungen über das Sonnenspectrum u. das Spectrum der chem. Elemente. 1. Th. Berlin, Dümmler's Verl. col. $1\frac{1}{3}$ ℛ.

Krause, Prof. Dr. W., die sogenannten Geheimmittel. gr. 8. (17 S.) Göttingen. $\frac{1}{6}$ ℛ.

Kenngott, Prof. Dr. A., die Minerale der Schweiz nach ihren Eigenschaften und Fundorten. Mit 87 eingedr. Holzschn. 8. (460 S.) Leipzig, Engelmann. $1\frac{3}{4}$ ℛ.

Küchenmeister, Med.-Rath Dr. Fr., mikroskopische Fleischschau. 2. Heft. gr. 8. (S. 49—148.) Dresden, Burdach. $\frac{1}{2}$ ℛ.

Leitfaden der unorgan. Chemie. 1. u. 2. Th. 4. Münster, Theising. 23 *ngr.*

Lawes, J. B. u. Dr. J. H. Gilbert, Bericht über die Versuche mit dem Anbau von Weizen 20 auf einander folgende Jahre hindurch auf demselben Lande. A. d. Engl. v. J. v. Holtzendorff. gr. 8. 116 S. mit 1 col. Taf. Leipzig, G. Wigand. $\frac{2}{3}$ ℛ.

Liebig, Just. v., Suppe für Säuglinge. Mit Nachträgen in Beziehung auf ihre Bereitung und Anwendung. 2. Aufl. 8. (35 S.) Braunschweig, Vieweg & Sohn. $\frac{1}{6}$ ℛ.

Liste der in der deutschen Flora enth. Gefässpflanzen, zunächst nach Koch's *Synopsis florae germ. et helvet.* zusammengestellt. 12. (161 S.) München, Grubert. 16 *ngr.*

Mémoires de l'academie imperiale des sciences de St. Petersbourg. VII. Sér. Tom. IX. No. 3—7 et Tom. X. No. 1. Imp.-4. Leipzig, Voss. 7 ℛ 9 *ngr.*

Müller, Dr. Joh., Auflösungen und Aufgaben der Grundrisse der Physik u. Meteorologie. 2. Aufl. gr. 8. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. $\frac{1}{2}$ ℛ.

— Grundriss der Physik u. Meteorologie. 9. Aufl. mit 574 in den Text gedr. Holzschn. u. 1 color. Spectraltafel. gr. 8. (645 S.) Ebendas. 2 ℛ.

Nachtmann, Jos., der Blutegelsumpf im Zimmer. (4 S.) Wien, Gerold & Sohn. $1\frac{1}{2}$ *ngr.*

Neubert, Dr. W., Betrachtungen der Pflanzen u. ihrer einzelnen Theile. Mit 10 lith. Taf. 8. (58 S.) Stuttgart, G. Weise. $\frac{1}{3}$ ℛ.

Personal, das Medicinal- u. veterinärärztliche, u. die dafür bestehenden Lehr- und Bildungsanstalten im Königr. Sachsen am 1. Jan. 1866. gr. 8. (122 S.) Dresden, Kuntze. 12 *ngr.*

Reichenbach, Hofr. Prof. Dr. H. G. L., Deutschlands Flora mit Abbild. No. 265—268. gr. 4. Leipzig, Abel. $^5/_6$ ℛ; col. à $1^1/_2$ ℛ.

— — dasselbe. Wohlf. Ausgabe: halbcol. 1. Ser. Heft 197—200. Lex.-8. Ebd. à 16 *ngr.*

— — Icones florae germanicae et helveticae simul terrarum adjacentium ergo mediae Europae. Tom. XXI. Decas 16—19. gr. 4. Ebd. à $^5/_6$ ℛ; col. à $1^1/_2$ ℛ.

Rochleder, Dr. Frdr., Notizen über die Bestandtheile der Wurzelrinde des Apfelbaumes. (3 S.) Wien, Gerold & Sohn. $1^1/_2$ *ngr.*

Schulze, Prof. Dr. Frz., Lehrbuch der Chemie für Landwirthe. gr. 8. Leipzig, Baumgärtner. 2 ℛ.

Wilden-Medicin, die, der Jetztzeit im Allgemeinen und Koryphäus Friedr. Lampe, Hannov. Director einer Heilanstalt in Goslar insbesondere. gr. 8. (140 S.) Berlin, Huber. $^2/_3$ ℛ.

Wunderlich, G., Anleitung zur Kenntniss, Prüfung und Werthbestimmung der im Handel vorkommenden wichtigsten Düngemittel u. ihre Anwendung in der Landwirthschaft. 8. (155 S. mit 1 Taf.) Leipzig, Wilfferrode. $^2/_3$ ℛ.

Zeitung für wissenschaftl. Zoologie, von C. F. v. Siebold u. A. Kölliker. 16. Bd. 1. u. 2. Heft. gr. 8. (251 S.) Leipzig, Engelmann. $4^5/_6$ ℛ.

E.

Hofbuchdruckerei der Gebr. Jänecke zu Hannover.

ARCHIV DER PHARMACIE.

CLXXVII. Bandes drittes Heft.

I. Physik, Chemie, Pflanzenphysiologie und praktische Pharmacie.

Beitrag zur Darstellung der Magnesia sulfurica depur. aus Magnesit;

von

Dr. R. Mirus,
Hof-Apotheker in Jena.

Die Bereitung des Bittersalzes als Nebenproduct bei der Darstellung künstlicher Mineralwässer ist jetzt so allgemein und das Verfahren dabei so einfach, dass es fast überflüssig erscheinen könnte, darauf zurückzukommen; dennoch sei es mir verstattet, die folgenden Bemerkungen über diesen Gegenstand mitzutheilen.

Zunächst hat man zweckmässig darauf zu sehen, dass bei der Entwickelung der CO^2 Magnesit und Schwefelsäure in einem solchen Verhältniss angewendet werden, dass sich stets etwas Magnesit im Ueberschuss befindet.

Bei der Verarbeitung des gesammelten rohen Bittersalzes verdünnt man dann so weit als nöthig mit Wasser und erhitzt zur völligen Austreibung der CO^2 und Sättigung der Lauge bis nahe zum Kochen unter jeweiligem Umrühren in einem geräumigen kupfernen Kessel. Ein kleiner Ueberschuss von Magnesit muss auch nachdem noch verbleiben und darf die Lauge nicht sauer reagiren. Man prüft nun eine abfiltrirte Probe auf einen Gehalt an Metallen, von denen Eisen, Blei und Spuren von Mangan vorhanden sein können. Ist Eisen — wenn auch wie gewöhnlich im Frankensteiner Magnesit — nur in

sehr kleiner Menge vorhanden, so genügt es zur Fällung desselben, der Bittersalzlösung etwas Kalkhydrat zuzusetzen und unter Umrühren zu digeriren, bis alles Eisenoxyd gefällt ist. Hat sich auch ein Gehalt der Salzlösung an Bleioxyd gefunden, der bei einiger Aufmerksamkeit glücklicher Weise ganz vermieden werden kann, so setzt man zweckmässig unter Umrühren und Digeriren bis zur völligen Ausscheidung des Schwefelbleies in kleinen Mengen einfach Schwefelcalcium zu (durch Glühen von Gyps mit Kohlenpulver zu erhalten).

Die Lauge bringt man hierauf in Fässer, die mit mehren seitlichen Oeffnungen zum Ablassen der Flüssigkeit versehen sind, und verdünnt sie nun noch so weit, dass ein starkes Auskrystallisiren des Bittersalzes an den Wänden der Fässer nicht mehr statt finden kann, jedoch eine möglichst gesättigte Lösung erzielt wird. Man findet das richtige Verhältniss der Verdünnung bald heraus.

Vortheilhaft ist es daher, nur in nicht zu kühlen Localen und überhaupt nur in der wärmeren Jahreszeit die Bittersalzbereitung vorzunehmen, wenn man nicht ein passendes künstlich erwärmtes Local besitzt. Nach mehrtägiger Ruhe zieht man die in den Fässern befindliche obere, ganz klar gewordene Lauge ab, seihet durch Leinwand und siedet dieselbe darauf in dem kupfernen Kessel ein. Das Filtriren muss gänzlich ausgeschlossen bleiben. Eine so gesättigte Lauge enthält bei einem spec. Gew. von 1,26 bis 1,27 und einer Temperatur von $+ 17,5^0$ C. ca. 11 Proc. wasserfreie schwefelsaure Magnesia und ca. 22 Proc. kryst. Bittersalz $= MgO, SO^3 + 7 HO$ (Gerlach). Es empfiehlt sich kaum, falls die richtige Verdünnung statt gefunden und nicht eine starke Krystallrinde sich an den Wänden der Fässer abgeschieden hat, den Rückstand in den Fässern nochmals mit heissem Wasser anzurühren und auszulaugen und wie vorher zu verfahren.

Der Satz besteht aus etwas überschüssigem Magnesit, Gyps, Aetzkalk, CaO, CO^2, ziemlich viel Sand und Thon und ist, wenn man Schwefelcalcium zusetzen musste, von den Schwefelmetallen grau oder schwarz gefärbt.

Man siedet jetzt die gesammelten Laugen ein, wozu sich wegen des etwas hohen Siedepunctes — anfänglich + 101° C. — namentlich Steinkohlen- und Coaksfeuerung eignet und ersetzt das Verdampfte durch Nachgiessen neuer Portionen. Sobald der Siedepunct endlich auf + 104° C. gestiegen ist, auch das Kochen längere Zeit noch fortgesetzt wurde und einige herausgenommene Tropfen sofort zu einer festen Salzmasse, die keine Mutterlauge nach dem Erkalten zeigt, erstarren, lässt man das Feuer abgehen und schöpft in einen ziemlich geräumigen, mehr flachen als hohen Holzbottich aus.

Man rührt, so lange die Lauge noch sehr heiss ist, im Tage hin und wieder einmal um, später, wenn die Ausscheidung des Bittersalzes beginnt, häufiger. Ist die Temperatur der überstehenden Lauge endlich der umgebenden Lufttemperatur gleich geworden, so ist die Hauptmenge des Bittersalzes ausgeschieden, weshalb man die Lauge von dem feinen Krystallbrei desselben abschöpft, um die Entstehung grösserer Krystalle zu verhüten.

Diese sehr gesättigte Mutterlauge kann man noch einmal einsieden, wobei es nicht zweckmässig ist, sie erst länger der Ruhe zu überlassen, die dann wieder resultirende Mutterlauge giebt man am besten weg, da das Bittersalz daraus nicht mehr genügend weiss ausfällt.

Den Krystallisationskübel stellt man zweckmässig durch Unterlagen hinten höher als vorn und schiebt nun den Krystallbrei auf die höher stehende Fläche des Bodens, damit der Rest an Mutterlauge noch ablaufen kann, was, so weit dies irgend zu erreichen ist, geschehen muss; — man hat dann nicht mehr nöthig, die Salzmasse erst noch zum Abtropfen in Zuckerhutformen zu geben, sondern kann sie alsbald auf Hürden in einen eigenen Trockenraum oder in Ermangelung dessen auf einen

Hausboden zum Trocknen stellen. Wenn man die Schicht nicht zu dick macht und zuweilen die Salzmasse wendet, geht im Sommer auch hier das Trocknen sehr rasch vor sich. Das Hauptaugenmerk hat man von Anbeginn der Arbeit darauf zu richten, dass aller Staub und Schmutz von den Laugen und auch von den Hürden abgehalten werde; deshalb ist die Aufstellung des Kübels in einem staubfreien Locale unerlässlich, ebenso ist derselbe in der Zwischenzeit stets mit einem Deckel bedeckt zu halten, auch muss das Salz beim Trocknen auf Böden immer bedeckt gehalten werden.

Das Struve'sche Bittersalz verdankt vor allem dieser Sorgfalt und der Anwendung besonderer Trockenräume seine blendend weisse Farbe.

Es ist zur Erzielung gleichförmiger Krystalle nicht zu umgehen, dass man das trockne Salz durch ein passendes Sieb schlägt, die zu groben Krystalle etwas contundirt, nochmals nachtrocknet und mit dem übrigen Bittersalz mengt.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass ein Bleigehalt des Salzes bei obigem Verfahren nicht aus dem bleiernen Kohlensäure-Entwickelungsgefässe hergeleitet werden darf; das Blei gelangt nur als schwefelsaures Bleioxyd, wie es scheint, aus der rohen Schwefelsäure mechanisch in das Entwickelungsgefäss, wenn man die letzte, oft trübe Portion SO^3 aus den länger in Ruhe gewesenen Ballons, die wohl immer bleihaltig ist, zur Beschickung verwendet, statt diese Säure für sich zu sammeln, und erst nach dem nochmaligen Absetzenlassen in einer durchsichtigen Flasche zu verwenden.

Jena, April 1866.

Ueber die Constitution einiger aus dem Oxalsäure-äther entstehenden Verbindungen;

von

À. Geuther *).

Frankland **) hat vor einiger Zeit durch die Einwirkung von Zinkäthyl auf Oxalsäureäther und nachherigen Zusatz von Wasser die Aetherverbindung einer Säure erhalten, welche die Zusammensetzung der Leucinsäure besitzt. Er hat dieselbe auch Leucinsäure genannt, ohne jedoch die Identität beider Säuren nachgewiesen zu haben. Er hat dann weiter in Gemeinschaft mit Duppa gefunden ***), dass die nämliche Verbindung entsteht, wenn man an Stelle des Zinkäthyls bei der Reaction ein Gemenge von Jodäthyl und amalgamirtem Zink anwendet, also so zu sagen das Zinkäthyl erst bei der Reaction entstehen lässt. Bei Anwendung von Jodmethyl und Oxalsäureäther erhielten sie den Aether einer von der vorigen um 2 CH^2 abweichenden Säure, die sie „Dimethoxalsäure" nannten. Wandten sie dagegen ein Gemisch von oxalsaurem Methyläther und Jodäthyl an, so entstand der Methyläther der zuerst erhaltenen Säure †), während dagegen bei der Anwendung von oxalsaurem Aethyläther und einem Gemisch von Jodäthyl und Jodmethyl die Aethylätherart einer Säure entstand, welche nur CH^2 weniger, als die sogen. Leucinsäure, und CH^2 mehr, als die Dimethoxalsäure enthielt: die „Aethomethoxalsäure" nämlich.

Dieselben beiden Chemiker haben nun in neuester Zeit die Einwirkung des Phosphorchlorürs auf die Aether dieser drei Säuren untersucht ††) und dabei die Aether

---

*) Als Abdruck aus der Jen. Zeitschrift, II. 4. (1865) vom Hrn. Verfasser gütigst mitgetheilt. D. Red.

**) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 126. p. 109.

***) Ebend. Bd. 133. p. 80.

†) Ebend. Bd. 135. p. 25.

††) Ebend. Bd. 136. p. 1.

von drei neuen Säuren erhalten, welche durch Austritt von je 2 Mgt. Wasser aus jenen entstehen und demnach die Zusammensetzung der „Aethylcrotonsäure", der „Methylacrylsäure" und der „Methylcrotonsäure" besitzen. Sie halten dafür, dass diese Säuren wirklich das sind, was die von ihnen für sie gewählten Namen ausdrücken. Bei dieser Gelegenheit haben sie auch ein Synonym für die von ihnen früher nur Leucinsäure benannte Säure eingeführt: „Diäthoxalsäure".

Die genannten Chemiker sind der Ansicht, dass die Diäthoxalsäure (Leucinsäure), die Aethomethoxalsäure und die Dimethoxalsäure substituirte Oxalsäuren sind, in der Art, dass für 1 Mgt. Sauerstoff (O = 16) zwei Alkoholradicale eingetreten seien. Sie betrachten diese Säuren als „Säuren der Milchsäurereihe" und geben ihnen folgende Formeln *):

Oxalsäure

$$C^2\left\{\begin{array}{l} O \\ OH \\ \hline O \\ OH \end{array}\right.$$

Milchsäure

$$C^2\left\{\begin{array}{l} H \\ CH^3 \\ OH \\ \hline O \\ OH \end{array}\right.$$

Diäthoxalsäure

$$C^2\left\{\begin{array}{l} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ OH \\ \hline O \\ OH \end{array}\right.$$

Aethomethoxalsäure

$$C^2\left\{\begin{array}{l} C^2H^5 \\ CH^3 \\ OH \\ \hline O \\ OH \end{array}\right.$$

Dimethoxalsäure

$$C^2\left\{\begin{array}{l} CH^3 \\ CH^3 \\ OH \\ \hline O \\ OH \end{array}\right.$$

Wenn man nun aber der Milchsäure (Oxypropionsäure) die obige Formel beilegt, wie Frankland und Duppa es thun, so müssen die wirklich homologen Säuren von dieser, nämlich die Glycolsäure (Oxyessigsäure), die Oxybuttersäure und die Leucinsäure (Oxyvaleriansäure) doch nothwendiger Weise (wenigstens nach Art der Glieder aller übrigen homologen Reihen) die folgenden Formeln erhalten:

Glycolsäure

$$C^2\left\{\begin{array}{l} H \\ H \\ OH \\ \hline O \\ OH \end{array}\right.$$

Milchsäure

$$C^2\left\{\begin{array}{l} H \\ CH^3 \\ OH \\ \hline O \\ OH \end{array}\right.$$

Oxybuttersäure

$$C^2\left\{\begin{array}{l} H \\ C^2H^5 \\ OH \\ \hline O \\ OH \end{array}\right.$$

Leucinsäure

$$C^2\left\{\begin{array}{l} H \\ C^4H^9 \\ OH \\ \hline O \\ OH \end{array}\right.$$

*) C = 12, O = 16, H = 1.

Es kann demnach die Diäthoxalsäure oder sogen. Leucinsäure, wenn ihr die obige von Frankland und Duppa beigelegte Formel wirklich zukommen sollte, nicht identisch sein mit der wahren Leucinsäure, wie denn auch Frankland und Duppa den Beweis der Identität beider, obwohl sie den Namen Leucinsäure für die Diäthoxalsäure noch in ihrer letzten Publication beibehalten haben, schuldig geblieben sind *). Das ist der erste dunkle Punct in ihrer Betrachtungsweise.

Die von ihnen für die Diäthoxalsäure gebrauchte Formel würde dieselbe vielmehr als eine von der Oxybuttersäure abgeleitete Säure, als eine Aethyloxybuttersäure darstellen, so wie die Aethomethoxalsäure und die Dimethoxalsäure als Abkömmlinge der Milchsäure, nämlich als eine Aethylmilchsäure und eine Methylmilchsäure zu betrachten sein würden. Da nun aber die Aethomethoxalsäure mit der von Wurtz **) dargestellten Aethylmilchsäure nur metamer und nicht identisch ist, weil der Aether der Aethylmilchsäure bei $156^{0},5$, der Aether der Aethomethoxalsäure aber bei $165^{0},5$ siedet, so müsste neben den gewöhnlichen Aethersäuren der Milchsäurereihe noch eine andere Reihe metamerer Verbindungen existiren, zu der eben die von Frankland und Duppa dargestellten Säuren gehören würden.

Gesetzt, dem wäre so, wie käme es aber dann, dass die Diäthoxalsäure, das hiesse ein Abkömmling der Oxybuttersäure, und die Aethomethoxalsäure, das hiesse ein Abkömmling der Milchsäure, bei der Behandlung mit Phosphorchlorür Säuren erzeugten, welche als Ab-

---

*) Wenn Frankland so fortfährt, wie er es schon bei anderer Gelegenheit gethan hat (vergl. Jen. Zeitschrift, Bd. II. p. 419), und die gleichen Namen bloss metameren Verbindungen beilegt, so wird eine babylonische Sprachverwirrung in unserer Nomenclatur nothwendige Folge sein. Dass solche Art der Benennung wissenschaftlich ungerechtfertigt und verwerflich ist, braucht wohl nur einfach ausgesprochen zu werden.

**) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 118. p. 326.

kömmlinge der Crotonsäure aufzufassen wären, während dagegen die Dimethoxalsäure, das hiesse auch ein Abkömmlung der Milchsäure, bei gleicher Behandlung einen Abkömmling der Acrylsäure bildete? Es ist das der zweite dunkle Punct in dieser Betrachtungsweise.

Frankland und Duppa führen keinerlei Beweise an, dass die von ihnen „Aethylcrotonsäure", „Methylcrotonsäure" und „Methacrylsäure" genannten Säuren auch wirklich diese Säuren sind, denn damit, dass beim Erhitzen mit Kalihydrat die erstere Buttersäure und Essigsäure, die zweite Propionsäure und Essigsäure und die dritte Propionsäure und wie wahrscheinlich Ameisensäure liefert, ist kein Beweis geführt. Man weiss wohl, dass die Crotonsäure unter gleichen Umständen Essigsäure allein, die Acrylsäure dagegen Essigsäure und Ameisensäure liefert, man weiss aber noch nicht, wie sich die wirkliche Aethyl- oder Methylcrotonsäure, wie sich die wirkliche Methylacrylsäure dabei verhält. Die obigen Zersetzungsproducte stellen nur eine mögliche Art ihrer Zersetzung dar, eine andere z. B. könnte die sein, dass die wirkliche Aethylcrotonsäure nur Essigsäure (3 Mgte.), die wirkliche Methylcrotonsäure dagegen Essigsäure (2 Mgte.) und Ameisensäure (1 Mgt.), und die wirkliche Methylacrylsäure ebenso Essigsäure (1 Mgt.) und Ameisensäure (2 Mgte.) bildete. Dass die weiteren Speculationen von Frankland und Duppa, welche auf diesem noch so unsichern Fundamente fussen, mindestens ebenso unsicher sein müssen, leuchtet ein.

Eine, wie mir scheint, viel wahrscheinlichere Auffassungsweise der von Frankland und Duppa dargestellten Säuren und ihrer Abkömmlinge erhellt aus folgender Betrachtung. Man weiss durch die Versuche von Fr. Schulze*), dass die Oxalsäure durch einen Reductionsprocess in Glycolsäure verwandelt werden kann. Findet nun gleichzeitig ein äthylirender oder methyliren-

*) Chem. Centralblatt für 1862, p. 609 u. 753.

der Hergang statt, so lässt sich denken, dass dabei äthylirte oder methylirte Glycolsäuren entstehen können. Die Einwirkung des Zinkäthyls resp. des Jodäthyls und Zinks auf den Oxalsäureäther kann ohne Zweifel als ein solcher äthylirender Reductionsprocess aufgefasst und das daraus hervorgehende Product, der sog. Diäthoxalsäureäther (Leucinsäureäther), als der Aether einer Aethylglycolsäure und zwar als Diäthylglycolsäure-Aether betrachtet werden *).

$$\begin{array}{ccc} \text{Diäthoxalsäure} & = & \text{Diäthylglycolsäure} \\ C^6H^{12}O^6 & = & C^2H^2(C^2H^5)^2O^6 \end{array}$$

$$2\left[C^2\left\{\begin{array}{l} C^2H^5 \\ C^2H^5 \\ O^2H \\ \hline O^2 \\ O^2H \end{array}\right.\right] = \begin{array}{r} CH^2, CO^2 \\ CO^2, CO^2, H^2O^2 \end{array}\left.\right\} H^2O^2 \quad \begin{array}{r} (C^2H^4)^2 \\ (C^2H^4)^2 \end{array}\left.\right\} H^2O^2$$

Die Dimethoxalsäure wird dann zu Dimethylglycolsäure ($C^4H^8O^6 = C^2H^2(CH^3)^2O^6$), die Aethomethoxalsäure zu Aethylmethylglycolsäure ($C^5H^{10}O^6 = C^2H^2(C^2H^5)(CH^3)O^6$). Nach dieser Auffassungsweise würde die Diäthoxalsäure nichts Anderes sein als die correspondirende Verbindung der von Fischer und mir **) dargestellten Diäthylglyoxylsäure (Aetherglyoxylsäure).

Welche Constitution aber bei dieser Auffassungsweise den durch Phosphorchlorür entstehenden Säuren zukommen müsse, ergiebt sich aus folgender Betrachtung. Die Einwirkung des Phosphorchlorürs beruht auf einer Entziehung von Wasser, und zwar gehen von 1 Mgt. Säure, bei Annahme der einfachen Formeln, 2 Mgte. Wasser fort. Dieses Wasser kann nur die Glycolsäuregruppe liefern und dabei nach folgender Gleichung:

$$C^2H^4O^6 - 2\,HO = C^2H^2O^4$$

in eine Säure übergehen, welche ihrer Zusammensetzung nach als das niedrigste Glied in der Oelsäurereihe betrachtet werden könnte. Die sog. Aethylcrotonsäure würde,

*) C = 12, O = 8, H = 1.

**) Jenaer Zeitschrift, Bd. I. p. 54.

im Sprachgebrauch der Radicaltheorie, die Diäthylsäure, die sog. Methylcrotonsäure die Aethylmethylsäure und die sog. Methacrylsäure die Dimethylsäure von eben dieser Säure sein.

Säure aus Glycolsäure	$= C^2H^2\,O^4$	$= C^2\quad H^2\quad O^4$
Aethylcrotonsäure	$= C^6H^{10}O^4$	$= C^2(C^2H^5)^2O^4$
Methylcrotonsäure	$= C^5H^8\,O^4$	$= C^2(C^2H^5)(CH^3)O^4$
Methacrylsäure	$= C^4H^6\,O^4$	$= C^2(CH^3)^2\,O^4.$

Nach der von mir angewandten Betrachtungsweise würde ihre Constitution durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden:

Säure aus Glycolsäure	Sog. Aethylcrotonsäure	Sog. Methylcrotonsäure	Sog. Methacrylsäure
$\left.\begin{matrix}C^2O^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}C^2O^2\\C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}C^2O^2\\C\ H^2\\C^2H^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}C^2O^2\\C\ H^2\\C\ H^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}$

Die Zersetzungsproducte mit Kalihydrat würden auf folgende Weise entstehen. Die Gruppe C^2O^2 bildet unter Aufnahme von Wasserstoff CO^2 und CH^2, der letztere Kohlenwasserstoff tritt im Moment seines Entstehens mit dem einen C^2H^4 resp. CH^2 zusammen, C^3H^6 resp. C^2H^4 bildend, also die in der Buttersäure und Propionsäure enthaltenen Kohlenwasserstoffgruppen, welche nun mit dem CO^2 und dem Wasser eben diese Säure bilden, während das andere C^2H^4 resp. CH^2 durch Sauerstoffaufnahme in Essigsäure resp. Ameisensäure übergeht.

$$\left.\begin{matrix}C^2O^2\\C^2H^4\\C^2H^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix} + 4\,HO = C^3H^6, CO^2\left\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right. + C^2H^4O^4 + H^2$$

$$\left.\begin{matrix}C^2O^2\\C\ H^2\\C^2H^4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix} + 4\,HO = C^2H^4, CO^2\left\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right. + C^2H^4O^4 + H^2$$

$$\left.\begin{matrix}C^2O^2\\C\ H^2\\C\ H^2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix} + 4\,HO = C^2H^4, CO^2\left\}\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right. + CH^2O^4 + H^2.$$

Dabei wird mit Frankland und Duppa die Voraussetzung gemacht, dass die wirkliche Buttersäure und Propionsäure neben Essigsäure und Ameisensäure hier

auftreten (was aus der Analyse eines Silber- oder Barytsalzes noch nicht folgt), und nicht etwa mit diesen nur metamere Säuren, in welchen sich die Kohlenwasserstoffgruppen noch nicht zu einem einheitlichen Kohlenwasserstoff verschmolzen hätten.

Es mag vorläufig die Mittheilung dieser Ansicht genügen; Versuche, welche im Gange sind, werden bald darüber entscheiden.

Ueber die Prüfung der Kohlensäure auf einen Gehalt an atmosphärischer Luft oder andern Gasarten;

von

Dr. N. Gräger.

Ich habe bei dem nachstehenden Verfahren den speciellen Fall im Auge, dass es sich um die Prüfung der Kohlensäure bei ihrer Anwendung in der Mineralwasserfabrikation handle; denn ausserdem besitzen wir der Methoden zur Bestimmung der Kohlensäure mehr als genügend. Bei der Mineralwasserfabrikation kommt es aber darauf an, sich jeden Augenblick und innerhalb der kürzesten Zeit über die Beschaffenheit der Kohlensäure Gewissheit verschaffen zu können, ohne dass, unbeschadet der Genauigkeit der Resultate, complicirte, leicht zerbrechliche und nur von geübter Hand zu tractirende Apparate nothwendig wären; Anforderungen, denen die gewöhnlichen Methoden und Apparate nicht entsprechen.

Man sollte meinen, bei der grossen Menge von Kohlensäure, die sich zu einer solchen Untersuchung darbietet, müsse es auch sehr leicht sein, dieselbe in einer solchen Weise zu fassen, dass dabei ein Verlust oder eine zufällige Vermischung mit atmosphärischer Luft nicht statt finde. Und doch bildet gerade dies den schwierigen Punct. Inzwischen wird der Zweck sehr vollständig erreicht, wenn man sich der folgenden Vorrichtung bedient. Eine Glasröhre von 120 — 150 C.C. Inhalt ist

nach beiden Enden etwas ausgezogen und jedes der dünneren Enden knopfförmig aufgeblasen, um mit Sicherheit eine Kautschukröhre daran befestigen zu können, etwa wie:



Diese Röhre hat eine doppelte Raumtheilung, jede derselben von einem der Enden beginnend, damit man, wie man auch eben die Röhre halten mag, leicht ablesen könne. Ueber die Enden ist ein kurzes Stück Kautschukrohr gezogen, welches vermittelst Quetschhähnen verschlossen wird.

Wenn man von dem Apparat Gebrauch machen will, so füllt man ihn vollständig mit Wasser, indem man beide Quetschhähne öffnet und die Röhre vollsaugt; dann verbindet man sie mittelst der Kautschukröhre mit dem in der Deckelwölbung des Gasbehälters befindlichen Hahne, öffnet alsdann diesen, so wie auch den daselbst befindlichen Quetschhahn, neigt das Ganze etwas abwärts und öffnet dann auch den Quetschhahn am andern Ende der Röhre. Man lässt nun etwa $^3/_4$ des Inhalts ausfliessen, schliesst alle Hähne und schüttelt die aufgefangene Kohlensäure mit dem Wasser gut um, senkt dann eine der Oeffnungen unter Kalkmilch und öffnet den betreffenden Hahn. Die Röhre füllt sich zum Theil mit der Kalkmilch, man schüttelt gut um und wiederholt diese Operation so viele Male, als man noch Gasverminderung in der Röhre bemerkt. War die Kohlensäure ganz rein, so hat sich auch die Röhre ganz mit Kalkmilch gefüllt; im andern Falle liest man das vorhandene Gasvolum ab und berechnet seine Menge nach der in Arbeit genommenen Kohlensäure; das Ablesen wird sehr erleichtert, wenn man der Kalkmilch auf irgend eine Weise eine Farbe ertheilt, Indigolösung, Lackmus, Campecheholz-Abkochung etc. Binnen 5 Minuten ist ein solcher Versuch,

den man auch durch einen Arbeiter ausführen lassen kann, beendet.

Es ist einleuchtend, dass man nicht einmal einer getheilten Röhre bedarf, wenn man einen genau getheilten Cylinder besitzt, statt dessen man nöthigenfalls auch eine grössere Canüle anwenden kann. Man misst den Inhalt der Röhre im Ganzen aus; das bei dem Versuche in den Cylinder oder die Canüle entleerte Wasser ist gleich dem Volum der gefassten Kohlensäure; nach dem Versuche entleert man den Inhalt ebenfalls in den Cylinder oder Canüle; was hierbei an dem Inhalte der Röhre, wenn diese ganz gefüllt ist, fehlt, ist offenbar das Volum der der Kohlensäure beigemengten atmosphärischen Luft.

Das obige Verfahren eignet sich auch ganz besonders zu Leuchtgasprüfungen auf Kohlensäure.

Ueber Concremente im Schweinefleisch;

mitgetheilt von

C. Begemann in Hannover.

Von dem Director der hiesigen Thierarzneischule, Herrn Professor Gerlach, wurde ich veranlasst, die Untersuchung von Concrementen vorzunehmen, welche sich in reichlicher Menge in einem Stücke Schweinefleisch befanden. Sie waren von verschiedener Grösse und Gestalt. Die grösseren erreichten den Durchmesser eines Stecknadelkopfes und darüber, waren rundlich, länglich oder unregelmässig; die kleineren waren sandkorngross. Alle bestanden in einer weissen, leicht zerreiblichen Masse, umgeben von einer häutigen Umhüllung. Da das Mikroskop zur Erkennung dieser Körper keine Auskunft gab, so wurde folgender Weg eingeschlagen.

Die Körper wurden mit Vorsicht aus dem Fleische losgetrennt, was allerdings nicht verhindern konnte, dass etwas von den Fleischfasern hängen blieb. Im Verhältniss zu der anscheinend zu den Concrementen gehörigen

äussern Umhüllung war es jedoch nur wenig. Sie wurden mit Aether ausgezogen und der klare Auszug in einem Uhrglase der Verdunstung überlassen. Es blieb ein Rückstand, der sich als ein Gemenge von Margarin und Elaïn auswies, und zwar mit vorherrschender Menge von Elaïn.

Die von dem Aether ungelöst gebliebenen Körperchen hatten ihr Ansehn wenig verändert. Man erkannte die weissen Körnchen deutlich in der Umhüllung. Durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure wurden sie aufgelöst. Die filtrirte salzsaure Lösung wurde, mit Ammoniak übersättigt, kaum verändert, auf Zusatz von Oxalsäure zu der ammoniakalischen Lösung entstand ein Niederschlag. Molybdänsaures Ammoniak mit Salpetersäure versetzt, brachte in der sauren Lösung anfangs keine Veränderung hervor. Die Flüssigkeit färbte sich jedoch nach einiger Zeit und nach einigen Tagen entstanden gelbe Flocken.

Während der Einwirkung der Salzsäure konnte eine Entwickelung von Kohlensäure in der mit den Häuten durchsetzten geringen Menge Materials nicht wahrgenommen werden, jedoch wurde unter dem Mikroskop bei einer andern Probe eine Gasentwickelung deutlich beobachtet.

Die nach der Einwirkung der verdünnten Salzsäure zurückbleibenden Häute waren gequollen, enthielten aber keine weissen Puncte mehr und zeigten unter dem Mikroskope die Structur von Muskelfasern.

Die Concremente sind demnach Ablagerungen von kohlensaurem Kalk mit geringen Mengen von phosphorsaurem Kalk. In welcher Beziehung die Muskelfasern zu den Concrementen stehen, lasse ich dahin gestellt, zumal das Fleisch längere Zeit in Spiritus gelegen hatte. Das Fett wird wohl kaum als ein Bestandtheil der Concremente angesehen werden können, ist vielmehr wahrscheinlich in den Muskelfasern enthalten, da andere getrocknete Muskelfasern bei gleicher Behandlung mit Aether ebenfalls Fett liefern.

In Rücksicht auf das Interesse, welches die Apotheker vieler Orten für die mikroskopische Fleischschau

haben, scheint eine Mittheilung dieser Beobachtung nicht unzweckmässig. Es kommen nämlich ähnliche Ablagerungen nicht so selten vor. Insbesondere wurden, als die Gefährlichkeit der Trichinen erst bekannt wurde, Fleischstücke, meistentheils von geräucherten Schinken, aber auch rohe, zur Begutachtung an Herrn Prof. Gerlach geschickt. Die Absender waren meistens der Meinung, es wären Trichinenkapseln, welche Ansicht durch die schlechten Abbildungen, welche damals von den Trichinen, namentlich von den eingekapselten, gegeben wurden, bestärkt werden konnte. Seit der Zeit ist das Beobachtungsmaterial grösser geworden. Es liegt auf der Hand, dass die Schriftsteller über die Trichinenlehre diesen Körpern ihre Aufmerksamkeit schenken mussten, wobei sich ergeben, dass die Bestandtheile solcher Ablagerungen, also auch ihre Entstehungsweise verschieden sind. Die Bestandtheile lassen sich nachweisen, über die Entstehungsursache können die Meinungen verschieden sein.

Kühne (*Mittheilungen des landwirthschaftlichen Instituts der Universität Halle, 1865, Seite 66*) beschreibt Concremente, welche mit den von mir untersuchten die grösste Aehnlichkeit haben. Als Hauptbestandtheil wird phosphorsaurer Kalk angeführt. Kühne bemerkt hierzu: „Jedenfalls haben zur Entstehung derselben Trichinen nicht Veranlassung gegeben. So zahlreiche Versuche ich auch darüber anstellte, in keinem Falle habe ich die geringste Andeutung gefunden von dem Vorhandensein eines Trichinenleibes oder eines andern Parasiten. Zur Unterscheidung von den verkalkten Trichinen dient die erheblichere Grösse dieser Concremente, denn die weit dickere von einer Trichinenkapsel deutlich unterschiedene Bindegewebshülle derselben und der Umstand, dass nach der Behandlung mit Salzsäure keinerlei Andeutung eines Trichinenleibes wahrzunehmen ist.“ —

Leuckart (*Untersuchungen über Trichina spiralis. 1866. Seite 113*) hält diese aus derselben Quelle, nämlich von einem Schweine aus Hettstedt stammenden Concre-

mente für Finnenbälge, indem er sich dabei auf ähnliche Gebilde bezieht, wie sie ihm bei seinen zahlreichen helminthologischen Untersuchungen vorgekommen sind. Nach Leuckart sind es nicht bloss die Finnen, welche absterben und zur Bildung von eingekapselten Concrementen Veranlassung geben. Auch die Trichinen haben unter gewissen, einstweilen noch unbekannten Verhältnissen dasselbe Schicksal. Auf Seite 115 der Untersuchungen etc. wird ein Fall mitgetheilt. Die beigegebenen Abbildungen lassen die Formen leicht erkennen, und ihre Abstammung von Trichinen scheint darnach unzweifelhaft. Diese Formen kommen bei Schweinen gewiss höchst selten vor, welches schon in der kurzen Lebensdauer des Schlachtviehs seinen Grund hat. Leuckart selbst führt nur dieses eine Beispiel an.

Ein anderes Concrement, welches zur Verwechselung mit Trichinen Veranlassung geben könnte, hält Leuckart wahrscheinlicher Weise erst entstanden durch die chemischen Vorgänge des Räucherungsprocesses. Es sind dieses weisse Flecken, die sich von der rothen Unterlage deutlich absetzen, oft aber an den strahlig ausgezackten Rändern nur wenig begrenzt erscheinen. Sie werden von einer bröckeligen Substanz gebildet, die sich bei der Behandlung mit den Präparirnadeln in längern oder kürzern Fasern von verschiedener Dicke auflöst. Unter dem Mikroskop zeigen sich dichte Massen vielfach verfilzter Spinnste, die Leuckart für Stearin- und Margarinkrystalle hält. In einer Anmerkung wird angeführt, man könne dabei auch an Tyrosin denken.

Die neueste Beobachtung ähnlicher Körper ist von Virchow. (*Dessen Archiv, Band 35, Heft 2, Seite 359.*) Diese haben der Beschreibung nach im Aeussern die grösste Aehnlichkeit mit den von mir untersuchten, unterscheiden sich aber durch die Bestandtheile. Sie enthalten keinen Kalk, hingegen glaubt Virchow in denselben einen Gehalt an Guanin annehmen zu dürfen, zu welchem Schlusse er durch Analoga und durch eine aller-

dings etwas zweifelhafte Reaction geführt wird. In den oben bezeichneten Concrementen konnte nach der von Virchow angegebenen Methode kein Guanin erkannt werden.

Fasst man die Beobachtungen, welche über das Auftreten im Aeussern ähnlicher, bei der mikroskopischen Fleischschau störender Körper gemacht worden sind, zusammen, so lassen sich ungefähr folgende Eintheilungen machen:

1. Kalkablagerungen, welche entweder aus phosphorsaurem oder aus kohlensaurem Kalk oder aus beiden zugleich bestehen. Hierher gehören die von Leuckart als untergegangene Trichinen erkannten Formen, welche die eigenthümliche Kapselgestalt der Trichinen mehr oder weniger deutlich erkennen lassen. Ferner diejenigen Ablagerungen, welche von Leuckart als verkalkte Finnenbälge, von Kühne als pathologische Neubildungen angesehen werden, zu denen auch die von mir untersuchten zu rechnen sind. Gerlach wird seine Ansichten hierüber in einer unter der Presse befindlichen Schrift „über die Trichinen" erörtern.

2. Ablagerungen von Margarin und Stearin (vielleicht Tyrosin), welche nach Leuckart erst durch den Process des Pöckelns und Räucherns entstehen sollen *).

3. Die von Virchow beschriebenen Ablagerungen, worin derselbe Guanin vermuthet.

Untersuchung mehrer Opiumsorten,

ausgeführt im Laboratorium des Hrn. Prof. Stein in Dresden

von

Arthur Petermann.

Die in so bedeutender Anzahl vorliegenden Analysen von Opium zeigen in Bezug auf den Morphingehalt

*) Aehnliche Ablagerungen zeigte mir Hr. Apoth. Simon aus Dermbach bei Gelegenheit der Apothekerversammlung in Eisenach 1865 an einem Stück Rindfleisch, das ausserdem eine auffallend rothe Färbung besass und als der beginnenden Fäulniss verdächtig verworfen worden war. H. Ludwig.

je nach der Zeit der Ernte, der Art und dem Bezugsplatze des Opiums so wesentliche Verschiedenheiten, dass sich ein Land, in welchem die Medicinalbehörde einen bestimmten Morphingehalt nicht vorschreibt, einem andern gegenüber, wo dies der Fall ist, in einem Nachtheile befinden muss. Es werden demselben natürlich nur die geringwerthigen Sorten zugeführt.

Dieser Umstand veranlasste Herrn Regierungsrath W. Stein, mich mit der Untersuchung mehrer im Laufe des Jahres 1865 aus sächsischen Apotheken entnommenen Opiumsorten zu beauftragen.

Es galt nun zunächst, aus der grossen Anzahl der vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung des Morphins die auszusuchen, welche meinem Dafürhalten nach am sichersten und schnellsten zum Ziele führt. Nach den verschiedenen Erschöpfungsmitteln zerfallen die zahlreichen Vorschläge in drei Abtheilungen, denn man kann extrahiren:

1) mit Wasser (Methode von Mohr, Wittstein etc.);
2) mit Alkohol (Methode von Guillermond, Tilloy etc.);
3) mit verdünnten Säuren (Methode von Duflos, Winckler, Wittstock, Lange, Merck etc.).

Da nach de Vry nicht jedes Opium durch Wasser zu erschöpfen ist — was übrigens bei No. 1. der untersuchten Sorten, welche nach dreimaliger Behandlung mit dem Fünffachen ihres Gewichtes Wasser in gelinder Wärme, an Salzsäure noch Morphin abgab, Bestätigung fand — so ist diese Methode nicht zur quantitativen Bestimmung des Morphins geeignet, obgleich sie sich im Uebrigen empfiehlt, da bei der Extraction mit Wasser am wenigsten Narcotin mit in Lösung geht.

Die Methode von Guillermond, das Opium mit Weingeist zu zerreiben, durchzuseihen, zu pressen etc., lässt sich sehr schwierig bei frischem, noch sehr klebrigen Opium ausführen. Vor dem Digeriren der Opiumschnitte dagegen mit Alkohol scheint mir entschieden das mit verdünnten

Säuren den Vorzug zu haben, weil dieselben weniger Harz, Farbstoff etc. lösen, als der Alkohol. Ich erwärmte z. B. 5 Grm. Opiumschnitte mit dem Achtfachen Wasser und dem Doppelten gewöhnlicher Salzsäure während 4 Stunden bei 40^0 bis 50^0 C., wiederholte dies mit dem ungelösten Opiummarke zwei Mal und fand, dass das zweite Filtrat nur noch schwach gelb- bis rothbraun gefärbt, während das dritte fast farblos war. Bei der dreimaligen Behandlung einer gleichen Menge Opiums mit dem Achtfachen 80proc. Alkohols unter übrigens gleichen Umständen war aber selbst das dritte Filtrat noch intensiv gefärbt. Eine weitere Bestätigung ergab sich aus dem Umstande, dass der in salzsaurem Wasser unlösliche Rückstand einmal 5,7, ein zweites Mal 4,3 Proc. mehr betrug, als der in Alkohol unlösliche.

Grosse Schwierigkeiten verursacht bekanntlich das Fällen des Morphins, das Trennen vom Narcotin und seine Reinigung. Da nach Pelletier Aether durchaus nicht alles Narcotin dem Morphin entzieht, so schied ich das erstere nach Wittstock mittelst Kochsalz ab. Wäscht man den hierdurch entstehenden schwammigen Niederschlag, der viel Farbstoff zurückhält, mit gesättigter Kochsalzlösung aus, so hat man nicht zu befürchten, dass das Narcotin auch Morphin zurückhalte. Setzt man zu dem salzsaures Morphin enthaltenden Filtrat Ammoniak in geringem Ueberschuss und lässt wenigstens 24 Stunden stehen, so kann man alles Morphin als graubraunen Niederschlag abfiltriren.

Als bestes Mittel zur Reinigung des erhaltenen Morphins erwies sich — nach Versuchen mit absolutem Alkohol, Aether, Bleiessig und Einleiten von Schwefelwasserstoff — wie schon früher angegeben worden ist, wiederholtes Auflösen des bei 100^0 getrockneten Niederschlages in verdünnter Essigsäure und Ausfällen mit Ammoniak.

Nach diesen allgemeinen Vorbemerkungen ist über den Gang meiner Arbeit Folgendes zu erwähnen:

In einer möglichst feinzertheilten Probe wurde bei

100^0 C. der Wassergehalt bestimmt. Die Genauigkeit der Wasserbestimmung ist wesentlich von dem Grade der Zertheilung des Opiums abhängig, da dasselbe leicht zusammenbackt und so den Austritt des Wassers verhindert. Ebenso hat es Schwierigkeiten, beim Einäschern des Opiums die Asche weiss zu erhalten; die qualitative Analyse dieser Asche zeigte immer deutlich: KO, NaO, MgO, CaO, Fe, CO^2, SO^3, PO^5 und SiO^2.

Was die Bestimmung des Morphingehaltes anbelangt, so verwendete ich zu derselben immer 8—10 Grm. Opiumschnitte und behandelte sie nach Wittstock drei Mal hinter einander mit dem Achtfachen Wasser und dem Zweifachen Salzsäure während 5 Stunden bei etwa 50^0 C. Nach der dritten Extraction wurde das Opiummark auf einem gewogenen Filter gesammelt, bei 100^0 getrocknet und gewogen. Dem Filtrate wurde das Doppelte der angewendeten Opiummenge Kochsalz zugegeben und 24 Stunden stehen gelassen. Ich trennte dann die Mutterlauge von dem schwarzbraunen schmierigen Schlamm, wusch denselben mit gesättigter Kochsalzlösung nach, fällte mit Ammoniak in der schon angegebenen Weise und filtrirte ab. Den erhaltenen Niederschlag trocknete ich im Trichter bei 100^0 und löste ihn in mit Essigsäure schwach angesäuertem Wasser, fällte wieder durch Ammoniak und löste dann nach dem Trocknen nochmals. Dies wurde so oft wiederholt, bis das Morphin nur noch blassgelb bis schwach grau gefärbt war, dann getrocknet und gewogen. Eine vollständige Reinigung bis zur Weisse ist mir nie gelungen und versuchte ich daher das Morphin durch Titrirung zu bestimmen. Zu diesem Zwecke löste ich den aus einer neuen Probe durch Ammoniak erhaltenen ungereinigten Niederschlag in einem abgemessenen Volumen titrirter Schwefelsäure und titrirte die nicht an Morphin gebundene SO^3-Menge durch Natronlauge zurück. Den Sättigungspunct beobachtete ich mittelst Curcuma- und Lackmuspapiers und an dem durch das Wiederausfällen des Morphins Trübewerden der Flüs-

sigkeit. Dieses allerdings das umständliche Reinigen umgehende Verfahren ist sehr von der Genauigkeit des Titrirens abhängig, da ein kleiner Fehler wegen des hohen Atomgewichts des Morphins ($C^{34}H^{19}NO^{6} = 285$) sehr ins Gewicht fällt. Durch das Titriren wurde immer ein grösserer Morphingehalt gefunden, als durch directe Wägung, was wohl seinen Grund in den beim Reinigen entstehenden Verlusten hat. Die Resultate der Analyse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Opiumsorte:	Wasserverlust bei 100° Proc.	Die wasserfreie Substanz enthielt in 100 Theilen: Asche Proc.	In verdünnter Salzsäure unlösl. Rückstand Proc.	Morphium gewogen Proc.	Morphium titrirt Proc.
1. **Französisches Opium**; cultivirt von Aubergier im Dép. Puy de Dôme; dunkelbraune, glänzende, körnige Masse mit starkem Geruch	11,6	3,8	24,9	11,1	11,9
2. **Patna Opium**; harte, trockne, dunkelbraune Masse von schwachem Geruch	7,8	4,6	27,8	3,2	3,8
3. **Guévé Opium**; braungelbe, sehr klebrige Masse, von schwachem Geruch	12,3	4,1	23,2	4,6	5,1
4. **Guévé Opium**, wie Nro. 3.	10,8	3,9	22,8	4,1	4,9
5. **Smyrnaer Opium**; frischer Schnitt gelbbraun mit dunkleren Adern, wenig klebrig, Geruch stark.........	13,8	4,0	25,5	7,8	8,3
6. **Smyrnaer Opium**, sehr trocken, Geruch schwach..............	5,6	4,5	26,4	4,9	5,6
7. **Smyrnaer Opium**, wie Nro. 5............	9,4	3,9	24,8	7,1	7,5
8. **Aegyptisches Opium**; dunkelbraune, fast schwarze, sehr harte, stellenweise poröse, fast geruchlose Masse	4,7	4,8	28,7	3,4	3,9

Ueber das Vorkommen von Dextrin in den Pflanzen;

von

Dr. Arthur Busse,

Assistenten am chemisch-pharmaceutischen Institut zu Jena.

Die schwankenden Angaben in den verschiedenen chemischen Lehrbüchern über das Dextrin und sein Vorkommen in den Pflanzen, gegenüber der Mulder'schen Behauptung: „der in den Pflanzen allgemein verbreitete gummiähnliche Stoff ist Dextrin!“ haben mich veranlasst, auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Professor Dr. H. Ludwig, sorgfältige Untersuchungen anzustellen über diesen Körper und sein zur Zeit noch problematisches Vorkommen in den Pflanzen.

Ich habe bei meinen Untersuchungen vor Allem beabsichtigt, mir Klarheit zu verschaffen über meine Zweifel in Bezug auf die Mulder'sche Behauptung, die seinerseits durchaus nicht durch genügende Versuche unterstützt wird, durch Versuche von Mitscherlich hingegen, der das Dextrin in den Getreidekörnern nicht gefunden hat, so wie neuerdings durch Versuche von Sachs, der das Dextrin in frischen pflanzlichen Gewebsstücken durchaus nicht hat auffinden können, entschieden in Frage zu stellen ist, und indem ich mir erlaube, die Resultate meiner Untersuchungen hiermit zu veröffentlichen, behalte ich mir vor, fernere Untersuchungen über diesen Gegenstand anzustellen.

In seiner physiologischen Chemie behauptet Mulder Folgendes:

„Das Dextrin findet sich in fast allen Pflanzensäften vor und ist in denselben das Mittelglied zwischen Stärke und Cellulose. Aus dem Dextrin entsteht das Gummi in den Pflanzen, eine Substanz, welche sich in den Intercellulargängen bisweilen zu ansehnlichen Massen anhäuft, oder sich an der einen Seite der Rinde zu grossen Mengen ansammelt, wo sie durch kleine Oeffnungen austritt

und so das Gummi arabicum, das Pflaumengummi etc., bildet. Man kann kaum für das Pflanzenreich einen wichtigeren Bestandtheil nennen, als das Dextrin! Es ist für die Pflanze ungefähr, was das Protein für die Thiere, ein Körper, aus welchem die wichtigsten Bestandtheile für den Organismus entwickelt werden. Die Umwandlung der Cellulose und des Amylum in Dextrin wird durch einen der Diastase ähnlichen Fermentkörper, der in den Pflanzen in gehöriger Menge vorhanden ist, veranlasst; diese Umwandlung ist sonach als ein chemischer Process zu betrachten. In Folge dessen kann auch die Cellulose der Pflanzenzellen, ohne dass die Zellen zerstört werden, durch diesen Stoff, wenn er in geringer Menge dem Pflanzensafte, der die Zellen durchzieht, beigemischt ist, in Dextrin umgewandelt werden. Das Dextrin muss dazu dienen, die Cellulose der Pflanzenzellen zu bilden, kein anderer Stoff kann dieses sein, es muss ein auflöslicher Stoff sein, der eben die Poren der Zellen durchdringt und neuen Zellstoff zuführt, es kann dies nur Dextrin sein; in jungen Zellen vielleicht auch Zucker. Eiweiss und Dextringehalt der Pflanzen bedingen die Löslichkeit gewisser unlöslicher Salze im Pflanzenorganismus, indem sie mit phosphorsaurem Kalk etc. lösliche Verbindungen eingehen und als solche im Pflanzensafte durch den Organismus getrieben werden.“ — So weit Mulder.

Da das Dextrin bisher bei keiner Pflanze im lebenden Pflanzenkörper durch directe Versuche nachgewiesen ist, so sind alle diese Mulder'schen physiologischen Angaben über das Dextrin für blosse Vermuthungen zu halten. (*Liebig, Poggendoff u. Wöhler's Handwörterbuch der Chemie.*)

Die einzigen Angaben über das Vorkommen von Dextrin in den Pflanzen sind die von Fürstenberg und Albini. Ersterer will es im Weizen und Roggen gefunden haben, letzterer in den echten Kastanien bis zu 22,8 — 23,3 Proc. Beide Angaben sind unzuverlässig. Das Gummi, welches Fürstenberg aus Weizen- und

Roggenkleie abgeschieden, ist kein Dextrin, es dreht zwar die Polarisationsebene nach rechts, reducirt jedoch nicht die Trommer'sche Probe und über das Dextrin, welches Albini aus den echten Kastanien erhalten, fehlen in seiner Abhandlung (*Wien. Akadem. Ber. 13, 502*) alle nähern Angaben über seine Eigenschaften. —

In Bezug auf die Eigenschaften des Dextrins existiren in den verschiedenen Lehrbüchern ebenfalls widersprechende Angaben und sind die Reaction des Dextrins auf Jod, sein Drehungsvermögen, so wie namentlich sein Vermögen, die Trommer'sche Probe zu reduciren, die Hauptfactoren dieser Differenzen.

Das Dextrin von Biot ist ein anderes als das der übrigen Autoren und die Dextrine des Handels sind durchaus keine reine Körper, sondern Gemenge der verschiedenen Uebergangsproducte der Umwandlung der Stärke in Dextrin und Zucker, welch letzterer Umstand wohl die Hauptursache dieser widersprechenden Angaben ist.

Die nicht geringe Schwierigkeit, das Dextrin frei von Traubenzucker darzustellen, hat Veranlassung gegeben, seine Eigenschaft, die Trommer'sche Probe zu reduciren, neuerdings in Frage zu stellen und ist diese Eigenschaft von mehreren Chemikern bestritten worden. Bis jetzt ist es jedoch noch Keinem gelungen, ein Dextrin darzustellen, welches diese Eigenschaft nicht besässe. In seiner organischen Chemie von 1863 sagt Limpricht: „Das Dextrin bildet mit kalischer Kupferoxydlösung in der Kälte eine blaue Flüssigkeit, aus welcher sich bei 85° Cu^2O abscheiden soll; wahrscheinlich wird diese Reduction von beigemengtem Zucker bewirkt.“ Diesen Ausspruch modificirt er in einer Abhandlung über das Vorkommen von Dextrin im Pferdefleisch (Annalen der Chemie von Wöhler, Liebig und Kopp von 1865) dahin, dass er hier sagt: „Eine Lösung von Dextrin mit Kupferoxydkali scheidet selbst bei mehrtägigem Stehen im Trockenkasten des Dampfapparats nur Spuren von Cu^2O ab.“

Im Octoberhefte der *Annal. de Chimie et de Physique*

sagt Musculus in einer Abhandlung über das Dextrin: „Das Dextrin reducirt nicht die weinsaure Kupferoxydlösung“, bemerkt jedoch am Ende derselben Abhandlung, „das Verfahren zur Bereitung von Dextrin, welches ich angewandt habe und welches das von Payen ist, giebt das beste Resultat, und doch erhält man nie einen chemisch reinen Körper, er bleibt immer etwas zuckerhaltig und reducirt die blaue Flüssigkeit.“

Bechamp hat die Umwandlungsproducte des Stärkemehls durch Alkalien und Säuren genau untersucht und weil ich bei der Darstellung von reinem Dextrin im Wesentlichen dieselben Phasen der Umwandlung beobachtet habe, will ich hier noch die Beobachtungen Bechamp's vorausschicken. In den *Annal. de Chimie et de Physique, Decembre 1856, p. 458—502* theilt Bechamp Folgendes mit:

Das Amylum in Form von Kleister verflüssigt sich rasch unter dem Einflusse der verdünnten Schwefelsäure oder der Diastase und der Wärme; das Product dieser Verflüssigung ist Dextrin genannt worden. Nach dieser Verflüssigung ist jedoch das Amylum noch unlöslich in reinem Wasser, erst nach einer gewissen Dauer der Einwirkung wird dasselbe in im Wasser lösliche Producte verwandelt. Indem Bechamp den Vorgang genauer studirte, ist es ihm gelungen:

a) den Punct zu ermitteln, bei welchem das Amylum zwar völlig desorganisirt, aber noch unlöslich in Wasser ist (*la fécule desagrégée*, formlose Stärke).

b) seinen unmerklichen Uebergang in einen besondern Zustand, identisch mit demjenigen, welchen es besitzt, sobald man es aus dem Xyloidin (salpetersaurem Amylum minus Wasser) durch Eisenchlorür abgeschieden hat, nämlich in lösliches, in Wasser völlig lösliches Amylum (*fécule soluble*). In diesem Zustande wird dasselbe noch von Jod gebläut und durch Barytwasser gefällt, gleich dem Klei-

ster. Es ist solches gleich dem Dextrin von Biot mit dem Drehungsvermögen 211^0 rechts, aber nicht das Dextrin der übrigen Schriftsteller, welches letztere durch Jod nicht gebläut, durch Barytwasser nicht gefällt wird und ein geringeres Drehungsvermögen für das polarisirte Licht besitzt, als die *fécule soluble*;

c) den unmerklichen Uebergang des löslichen Amylum in einen neuen Molecularzustand, in das Dextrin der Schriftsteller (Biot ausgenommen);

d) die Umwandlung des Dextrins in eine klebende, nicht gährungsfähige, vom Dextrin durch ein geringeres Drehungsvermögen verschiedene Substanz, das Amylin und schliesslich

e) in Zucker. —

Das Stärkemehl kann also desorganisirt werden und unlöslich bleiben (Stärkesubstanz, *fécule desagrégée*); es lässt sich in eine wirklich lösliche Modification überführen (lösliche Stärke, lösliches Amylum, *fécule soluble*); es kann weiter modificirt werden in wenigstens zwei gummiartige, der Weingährung unfähige Körper (Dextrin und Amylin); endlich kann es in Zucker (Krümelzucker) übergeführt werden.

Die Elementaranalyse konnte keinen Aufschluss über die Natur der genannten Körper geben, da mit Ausnahme des schliesslich gebildeten Zuckers alle übrigen Producte dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen. Aber diese Producte unterscheiden sich durch ihr Verhalten gegen Jodlösung, Barytwasser, Weingeist und besonders durch die verschiedene Energie, mit welcher ihre Lösungen die Polarisationsebene des Lichtes ablenken; diese Energie wird um so geringer, je weiter die Umwandlung fortgeschritten ist.

Das desorganisirte Amylum scheint sich in Wasser zu lösen, in Wirklichkeit löst es sich aber nicht, sondern nimmt bloss Wasser auf und wird durchsichtig; es ist unfähig, Kleister zu bilden, bläut sich durch

Jodlösung und zeigt in der scheinbaren wässerigen Lösung ein Rotationsvermögen $(\alpha)j = + 210^0$ bis 213^0 rechts.

Das lösliche Amylum ist eine eigenthümliche Pflanzensubstanz, welche alle Eigenschaften des Stärkemehls besitzt, mit Ausnahme der Unlöslichkeit und der Form und vom Dextrin sich durch viele Eigenschaften unterscheidet.

Das lösliche Amylum (*la fécule soluble*) löst sich in frischgefälltem Zustande (durch Alkohol gefällt) in kaltem Wasser und im getrockneten Zustande in heissem Wasser. Die Auflösung kann zum Gefrieren gebracht werden, ohne dass sich etwas Unlösliches abscheidet. Ein filtrirter Stärkekleister enthält höchstens 0,338 Proc. organische Substanz gelöst, richtiger nur suspendirt; bei der Concentration trübt sich die Flüssigkeit durch Abscheidung von Kleisterflocken. Es ist nicht möglich sie zu concentriren. Die Lösung der *fécule soluble* lässt sich ohne Trübung zur Syrupsconsistenz abdampfen und mit dem Gehalte an fester Substanz steigt das Rotationsvermögen der Lösungen. Die scheinbare Lösung des normalen Amylum färbt sich rein blau durch Jodtinctur; sie wird reichlich gefällt durch Kalkwasser, Barytwasser und Gerbsäure. Genau so verhält sich die wirkliche Auflösung des löslichen Amylum. Die Zusammensetzung des löslichen Amylum ist dieselbe, wie die des normalen, nämlich $= C^{12}H^{10}O^{10} + 2\,HO$ im luftleeren Raume getrocknet. Vom Dextrin der Autoren unterscheidet sich das lösliche Amylum aufs bestimmteste. Das Dextrin, in seiner wässerigen Lösung, wird weder durch Kalkwasser, noch durch Barytwasser, noch durch Gerbsäure gefällt, Jod färbt das Dextrin durchaus nicht blau. Das Dextrin ist nur in sehr starkem Weingeist unlöslich, Weingeist von einer gewissen Stärke löst grosse Mengen desselben. Die Löslichkeit des Dextrins in Weingeist von gewisser Stärke ist weit grösser, als die des löslichen Amylum. Das Dextrin fällt durch Weingeist als eine klebrige und syrupartige Masse,

das lösliche Amylum in weissen Flocken. Das beste Trennungsmittel, um beide von einander aus Lösungen zu scheiden, ist Barytwasser; dasselbe fällt nur das gelöste Amylum, das Dextrin bleibt gelöst. Am meisten unterscheidet sich das lösliche Amylum durch sein starkes und unveränderliches Rotationsvermögen vom Dextrin. Das Rotationsvermögen des löslichen Amylum ist = + 211° rechts. Das Rotationsvermögen des Dextrins ist weit geringer. Nur das von Biot gefundene ist = 212° rechts; allein Biot's Dextrin wird durch Jod gebläut und es ist nach Bechamp identisch mit seinem löslichen Amylum.

Das Amylin. Das dem Stärkezucker beigemengte Umwandlungsproduct des Stärkemehls und Dextrins hat Bechamp isolirt und Amylin genannt. Das Rotationsvermögen dieses Körpers ist = 125° rechts. Es ist nicht fähig, die Weingährung zu erleiden. Das echte Dextrin zeigt nach Gerhardt das Rotationsvermögen 180° rechts; auch Bechamp fand für dasselbe annähernd diese Zahl. Dextrin und Amylin beginnen schon bei 110° C. sich zu bräunen und zwar Amylin leichter als Dextrin; auch in Bezug auf die Fähigkeit, Feuchtigkeit anzuziehen, verhalten sich beide gleich.

Um für meine Untersuchungen einen bestimmten Anhalt zu haben, habe ich mir das Dextrin der Autoren, nach welchem ich in den Pflanzen gesucht habe, künstlich aus selbst bereiteter Kartoffel- und Weizenstärke, wie folgt, dargestellt:

Die Kartoffel- und Weizenstärke, sorgfältig ausgewaschen und völlig frei von Pflanzenfaserstoff, wurde mit verdünnter Schwefelsäure so lange gekocht, bis die Flüssigkeit völlig klar und dünnflüssig geworden war und mit Jodlösung keine Reaction mehr gab. Die sauren Flüssigkeiten wurden dann mit BaO, CO^2 bis zur Neutralisation versetzt, absetzen gelassen, vom schwefelsauren Baryt abfiltrirt, die Filtrate zur Syrupsdicke verdunstet und mit starkem Weingeist gefällt. Die erhaltenen Nie-

derschläge wurden in Wasser gelöst und abermals mit starkem Weingeist gefällt und diese Operation sechsmal wiederholt, um auch die geringste Spur anhängender Glykose zu entfernen. Die so erhaltenen Dextrine sahen schön weiss aus, besassen eine grosse Klebkraft, gaben mit Jod keine Reaction, eben so wenig mit Bleiessig einen Niederschlag und reducirten beide (sowohl die aus Kartoffelstärke, als auch die aus Weizenstärke) beim Erwärmen bis fast zum Sieden langsam das Cu^2O^2 zu Cu^2O. Benutzt wurde hierbei die Trommer'sche Probe; nicht angewandt wurde die von Fehling. Die Fehling'sche Probeflüssigkeit, eine Lösung von Kupferoxyd in Kali vermittelst zugesetzter Weinsäure, reducirt schon für sich allein nach längerm Aufbewahren beim Aufkochen das gelöste Cu^2O^2 zu Cu^2O. Ich habe mich daher bei allen meinen Untersuchungen der Trommer'schen Probe bedient, d. h. ich habe zur wässerigen Dextrinlösung einige Tropfen Kupfervitriollösung gesetzt und hierzu überschüssige Kalilauge und die entstandene blaue Lösung gekocht.

1) Das Dextrin aus Kartoffelstärke, bei 110^0 getrocknet, zeigte ein Rotationsvermögen von $(\alpha)\,j = 163^0{,}36$ rechts und $(\alpha)\,r = 126^0$ rechts. Hiernach berechnet sich das Rotationsvermögen zu:

$^{30}/_{23} \,.\, 126 = 164{,}3$, im Mittel $= 163^0{,}75$ rechts für $(\alpha)\,j$.

Zur Berechnung des Molecular-Rotationsvermögens diente die Formel:

$$(\alpha) = a \frac{v}{l\,p},$$

worin a die direct beobachtete Drehung, v das Volumen der Dextrinlösung in Cubiccentimetern, l die Länge des mit dieser Lösung gefüllten Rohres in Decimetern und p das Gewicht des gelösten Dextrins in Grammen oder Theilen derselben bedeutet. — Es wurde ermittelt:

p = 1,880 Grm. bei 110^0 getrocknetes Dextrin aus Kartoffeln,
a = 23,3 im gelben Lichte,
a = 18,0 im rothen Lichte,
v = 26,33 C. C.,

l = 2 (200 Millim.);

$$(\alpha) j = a \frac{v}{l.p} = 23{,}3 . \frac{26{,}33}{2 . 1{,}88} = 163^0{,}36 \text{ rechts.}$$

$$(\alpha) r = a \frac{v}{l.p} = 18 . \frac{26{,}33}{2 . 1{,}88} = 126^0 \text{ rechts.}$$

2) Das Dextrin aus Weizenstärke, bei 110⁰ getrocknet, zeigte ein Rotationsvermögen von:

$$(\alpha) j = a \frac{v}{l . p} = 33{,}25 . \frac{26{,}33}{2 . 2{,}56}$$
$$= 170{,}971 \text{ oder abgerundet}$$
$$= 171^0 \text{ rechts.}$$

Mit Weingeist ausgekocht und das darin Ungelöste abermals auf sein Drehungsvermögen geprüft, gab für den gelben Strahl:

$$(\alpha) j = a \frac{v}{l.p} = 63 . \frac{26{,}33}{2 . 5{,}12}$$
$$= 161{,}991 \text{ oder abgerundet } = 162^0 \text{ rechts;}$$

für den rothen Strahl:

$$(\alpha) r = 52 . \frac{26{,}33}{2 . 5{,}12} = 133^0{,}71 \text{ rechts.}$$

Daraus $(\alpha) j = {}^{30}/_{23} . 133{,}71 = 174^0{,}4$ rechts.

Lassen wir die beiden höchsten Drehungsvermögen gelten, so ist für Weizendextrin

$$(\alpha) j = 171 \text{ bis } 174^0{,}4 \text{ rechts}$$
$$\text{bei } 13^0 \text{ bis } 15^0 \text{ C.}$$

Nehmen wir die niedrigste Zahl, so ist

$$(\alpha) j = 162^0 \text{ rechts, bei } 13^0 \text{ bis } 15^0 \text{ C.}$$

also nicht weit verschieden vom Drehungsvermögen des Dextrins aus Kartoffelstärke. —

Das Dextrin habe ich nun zu verschiedenen Zeiten in verschiedenen Pflanzen und Pflanzentheilen aufgesucht und habe vor Allem solche Pflanzen zur Untersuchung gezogen, welche sich durch einen reichlichen Gehalt an Stärkemehl auszeichnen. Am meisten habe ich hierbei die Getreidearten berücksichtigt, da einmal ihre Untersuchung am nächsten liegt, dann aber auch die Resultate der Untersuchung Mitscher-

lich's und Fürstenberg's in Bezug auf den Dextringehalt des Roggens und Weizens sich gegenüberstehen. Dann habe ich noch in den Kartoffeln darnach gesucht, ferner in den Galläpfeln und im *Boletus cervinus*, in welch letzterem Pilze der Apotheker Biltz vor langen Jahren Inulin gefunden haben will.

Alle folgenden Angaben über das Polarisationsvermögen gelten für das gewöhnliche Licht, da im Allgemeinen die Beobachtungen bei diesem Lichte zu geschehen pflegen und ich mich überzeugt habe, dass die Uebergangsfarbe aus Violett und Roth bei der Circularpolarisation des gewöhnlichen Lichtes sich bei weitem schärfer feststellen lässt als das Eintreten völliger Dunkelheit auf dem Gesichtsfelde beim homogenen rothen Lichte.

Leider habe ich diese Beobachtungen nur bei wenigen erhaltenen Gummi resp. Dextrinen anstellen können; in den meisten Fällen habe ich sie unterlassen müssen, da hier einmal die erhaltene Quantität nur eine sehr geringe war, dann aber auch es mir nicht gelingen wollte, dieselben von anhängendem Farbstoff so zu reinigen, wie es zur Anstellung dieser Beobachtungen nöthig gewesen wäre. In vielen Fällen blieb der erhaltene gummiartige Körper beim Entfärben mit Kohle grösstentheils in derselben hängen.

I. Untersuchung von Getreidearten.

1. Den 30. Mai 1865.

1500 Grm. junge Weizenpflanzen, die noch keine Aehren hatten, wurden zerquetscht, mit der dreifachen Menge destillirten Wassers unter Zusatz von etwas Weingeist auf zwei Mal ausgezogen, die vereinigten Auszüge aufgekocht und filtrirt. Das erhaltene Coagulum enthielt Chlorophyll und Eiweiss, es entwickelte mit NaO, HO gekocht auf Zusatz einer Säure Schwefelwasserstoff. Das Filtrat reducirte beim Aufkochen leicht die Trommer'sche Probe. Dasselbe wurde mit Bleizucker gefällt, filtrirt, das Filtrat mit überschüssigem Bleiessig gefällt, abermals filtrirt

und dann mit Ammoniak versetzt. Der Bleiessigniederschlag sah schön gelb aus, ebenso das nach dem Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff erhaltene Filtrat. Das Filtrat, zur Syrupsconsistenz verdunstet und mit Weingeist geschüttelt, schied einen gummiartigen Körper ab, der die Trommer'sche Probe nicht reducirte, mithin kein Dextrin war. Der Bleiessigammoniak-Niederschlag wurde unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat zur Syrupsconsistenz verdampft; es schied sich nach dem Zusatz von Weingeist eine ziemliche Quantität braunen Gummis ab, welches in Wasser gelöst und mit Kohle behandelt, fast vollständig von derselben absorbirt wurde. Die von der Kohle abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess höchst wenig Rückstand; derselbe reducirte nicht die Trommer'sche Probe. Es war also ebenfalls kein Dextrin.

2. Den 21. Juni 1865.

4250 Grm. grüne Weizenpflanzen, zerstossen und zerquetscht, wurden auf zwei Mal mit destillirtem Wasser, dem etwas Weingeist zugesetzt war, ausgezogen. Die vereinigten Auszüge wurden bis zum Kochen erhitzt und vom geronnenen Eiweiss und Chlorophyll abfiltrirt. Das Fitrat wurde mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit Bleiessig niedergeschlagen, abermals filtrirt und dann mit Bleiessig nebst Ammoniak gefällt. Das letzte Filtrat wurde mit Schwefelwasserstoff behandelt, vom Schwefelblei abfiltrirt und zur Syrupsdicke verdampft. Dieser Syrup reducirte die Trommer'sche Probe, er wurde mit Weingeist vermischt, wo sich jedoch nur eine sehr geringe Menge eines gummiartigen Körpers abschied.

Die erhaltenen Niederschläge wurden wie folgt untersucht:

a) Der Bleiessigammoniak-Niederschlag. Er wurde unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, die Flüssigkeit filtrirt und das Filtrat zur Syrupsconsistenz verdampft. Dieser Rückstand reducirte die Trommer'sche Probe. Er wurde mit Weingeist gefällt, das ausgeschiedene

braungelbe Gummi zu wiederholten Malen mit Weingeist ausgekocht, dessen wässerige Lösung mit Kohle digerirt und hierdurch fast entfärbt. Diese Gummilösung besass ein Drehungsvermögen nach rechts von + $2^0,25$ und reducirte die Trommer'sche Probe beim Erwärmen. Das Molecular-Rotationsvermögen des darin enthaltenen Gummis ist also:

$(\alpha)j = 179^0,5$ rechts, denn
$a = 2^0,25$ rechts, im gelben Lichte,
$p = 0,165$ Grm.,
$l = 200$ Millim.,
$v = 26,33$ C.C.

Also $(\alpha)j = a \frac{v}{l.p} = 2,25 \frac{26,33}{2 \,.\, 0,165} = 2,25 \,.\, \frac{26,33}{0,330}$
$= 2,25 \,.\, 79,8 = 179^0,55$ rechts.

Das Gummi war also wirklich Dextrin! Allein die ganze Quantität, welche erhalten wurde, betrug etwa 2 Grm., mithin nur $1/_2$ Promille Dextrin in den jungen Weizenpflanzen.

b) Der Bleiessig-Niederschlag unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt und zur Syrupsconsistenz verdampft, hinterliess nur eine sehr geringe Quantität eines braunen Syrups.

c) Der Bleizucker-Niederschlag wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, filtrirt, das braune Filtrat mit kohlensaurem Baryt digerirt und filtrirt. Eine Probe vom Filtrate reducirte schnell beim Erwärmen die Trommer'sche Probe. Das Filtrat wurde zum Syrup verdunstet und dann mit Weingeist gefällt. Es schied sich ein gummiartiger Körper ab, der abfiltrirt und mehre Male mit Weingeist ausgewaschen wurde. Die weingeistige Lösung wurde zum Syrup verdampft, derselbe reagirte stark sauer und reducirte rasch die Trommer'sche Probe. Der gummiartige, durch Weingeist ausgeschiedene Körper löste sich nur theilweise in Wasser. Der Rückstand enthielt Baryt an organische Substanz gebunden. Derselbe wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, filtrirt und

das Filtrat zur Trockne verdampft; es blieb nur sehr wenig zurück. Der in Wasser lösliche Theil reducirte die Trommer'sche Probe nicht, er wurde verdampft und reducirte nach dem Eindampfen die Trommer'sche Probe.

Der in Wasser gelöste Theil des gummiartigen Rückstandes wurde verdampft, eine Probe desselben reducirte nach dem Verdampfen die Trommer'sche Probe. Er wurde wieder mit Wasser aufgenommen, mit etwas Weingeist versetzt, mit Kohle entfärbt und auf sein Drehungsvermögen untersucht. Er drehte links und reagirte sauer, es war also wohl Zucker, gepaart mit organischer Säure als eine in starkem Weingeist unlösliche Verbindung vorhanden.

3. Den 4. Juli 1865.

500 Grm. zerstossene frische Körner von diesjährigem Weizen wurden mit sehr wässerigem, 40 procentigem Weingeist auf zwei Mal ausgezogen, die vereinigten Flüssigkeiten filtrirt und vom Filtrate der Weingeist abdestillirt. Das Eiweiss wurde abfiltrirt, das Filtrat zum Syrup verdunstet, absetzen gelassen, vom Absatze vorsichtig abgegossen und mit absolutem Weingeist vermischt. Es schied sich ein weisses Gummi ab, dessen Menge sieben Gramme betrug. Dasselbe wurde zu wiederholten Malen mit Weingeist gehörig ausgewaschen, die ziemlich concentrirte Lösung filtrirt und auf ihr Drehungsvermögen geprüft. Sie drehte nach links, ihr Molecular-Rotationsvermögen war $(\alpha) j = - 36^0,9$ und eine Probe der Lösung reducirte beim Erhitzen ziemlich schnell die Trommersche Probe.

$$(\alpha) j = \frac{a}{\varepsilon \delta \lambda}, \text{ worin}$$

$a = - 6,5$ Ablenkung,
$\varepsilon = 0,0857$ Grm. Gummi in 1 Grm. der Lösung,
$\delta = 1,0261$ spec. Gew. bei 15^0 C.
$\lambda = 2,0$ (Länge des Rohres in Decimetern),

$$(\alpha)j = \frac{a}{\varepsilon \delta \lambda} = \frac{6{,}5}{0{,}0857 \,.\, 1{,}0261 \,.\, 2}$$
$$= -36^0{,}9.$$

Gummi arabicum zeigt nach Bechamp ein Molecular-Rotationsvermögen von — 36^0.

25 Grm. der Lösung, welche 2,144 Grm. Gummi enthielten, wurden zur Trockne verdampft; eine Probe davon mit CaO,HO erhitzt, entwickelte Ammoniak, eine andere Probe in Wasser gelöst gab mit Gerbsäure einen milchigen Niederschlag, mit Chlorwasser und Essigsäure gab sie keine Fällung, eben so wenig mit Blutlaugensalz; das Gummi enthielt also eine eiweissartige Substanz beigemengt. Die übrige Gummilösung war nach 24 stündigem Stehen in Gährung übergegangen. Beide Lösungen, die nichtgegohrene und die gegohrene, wurden getrennt zur Trockne verdampft und das erhaltene Gummi beider mit Weingeist mehrere Male ausgekocht. Beide ausgekochte Gummiarten reducirten die Trommer'sche Probe nicht mehr, enthielten aber immer noch stickstoffhaltige Substanz.

Mit Säuren gekocht, reducirten beide die Trommer'sche Probe. Sie wurden beide in wenig Wasser gelöst, längere Zeit mit etwas Natronlauge gekocht und dann mit Weingeist gefällt. Der Niederschlag abfiltrirt, vom Filtrate der Weingeist abdestillirt und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, erhitzte sich stark, entwickelte reichlich Schwefelwasserstoff und gab einen Niederschlag, der sich im Ueberschuss der Säure löste. Es war also das zuerst erhaltene Gummi eine Verbindung eines gummiartigen Körpers mit einem Eiweisskörper. (Pflanzencaseïn?). Das mit Natron gekochte und mit Weingeist niedergeschlagene Gummi wurde nun wiederholt mit Weingeist ausgewaschen, es war jedoch das Pflanzencaseïn so fest mit dem Gummi verbunden, dass es selbst durch wiederholtes Kochen mit Natron und Niederschlagen mit Weingeist nicht davon getrennt werden konnte. Dieses gereinigte aber immer noch stickstoff-

haltige Gummi reducirte für sich nicht die Trommer'sche Probe, wohl aber nach dem Kochen mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Mit Gerbsäure und Blutlaugensalz gab es weder vor, noch nach dem Kochen mit Säuren einen Niederschlag.

Der eiweissartige Körper, der sich beim Abdestilliren des Weingeistes abgeschieden hatte, war zum grössten Theile Pflanzencaseïn. Er löste sich fast ganz in Ammoniak, die Lösung gab mit Essigsäure einen Niederschlag, der sich im Ueberschuss löste, in welcher Lösung Gerbsäure wieder einen Niederschlag hervorbrachte. Der Absatz, der sich ausschied beim Eindampfen der wässerigen Lösung des Weizenauszuges, von welcher der Weingeist abdestillirt war, war Pflanzenleim. Er löste sich in heissem Wasser und die Lösung gab mit Gerbsäure einen dicken Niederschlag. — In diesen Weizenkörnern konnte mithin kein Dextrin nachgewiesen werden.

4. Den 3. August 1865.

530 Grm. frische ausgehülste Weizenkörner wurden zerstossen und mehrmals mit wässerigem, 40procentigem Weingeist ausgezogen, von den vereinigten Auszügen nach dem Filtriren der Weingeist abdestillirt, das coagulirte Eiweiss abfiltrirt und das erhaltene Filtrat zum Syrup verdampft. Der erhaltene Syrup wurde mit starkem Weingeist versetzt; es fiel ein gelbweisser Niederschlag heraus, der mehrmals in Wasser gelöst und mit Weingeist gefällt wurde. Dieser so gereinigte Niederschlag war ebenfalls stickstoffhaltig. Er reducirte für sich nicht die Trommer'sche Probe, wohl aber nach dem Kochen mit Säuren. Er hinterliess beim Glühen einen geringen Rückstand. Er wurde in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure einige Secunden macerirt, dann mit Weingeist niedergeschlagen; er war jetzt blendend weiss. Der saure Weingeist wurde schnell abfiltrirt und der Niederschlag gehörig ausgewaschen. Er verhielt sich jetzt indifferent gegen die Trommer-

sche Probe, wie vorher, hinterliess verbrannt keinen Rückstand und war nach wie vor stickstoffhaltig. Also auch hier kein Dextrin.

5. Den 18. Mai 1865.

Fein zerstossene Roggenkörner, 250 Grm., wurden kalt mit dem zehnfachen Gewichte destillirten Wassers, dem 1 Th. Weingeist zugemischt war, zwei Mal nach einander ausgezogen. Die vereinigten Auszüge wurden mit ammoniakalischem Bleiessig gefällt, der Niederschlag gehörig ausgewaschen, in Wasser suspendirt, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelblei abfiltrirt und die klare Lösung im Dampfbade zur Syrupsconsistenz verdunstet; der braune Syrup wurde mit Weingeist gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen. Der Niederschlag war braun und wurde an der Luft sehr schnell dunkler; er reducirte auch nach längerem Kochen die Trommer'sche Probe nicht. Er verbrannte ohne Rückstand auf Kohle und gab mit Jod keine Reaction. Es war also kein Dextrin!

6. Den 22. Juli 1865.

400 Grm. Roggenkörner, aus frisch geschnittenen Aehren, wurden wiederholt mit wässerigem, 40 procentigem Weingeist ausgezogen, von den vereinten Auszügen der Weingeist abdestillirt und das ausgeschiedene Eiweiss abfiltrirt. Das Filtrat wurde zum Syrup verdampft, der abgeschiedene Pflanzenleim absetzen gelassen und dann der klare Syrup mit starkem Weingeist gefällt. Der erhaltene gummiartige Körper wurde in Wasser gelöst, mit wenig sehr verdünnter Salzsäure etwa 20 Secunden lang kalt stehen gelassen, dann abermals mit starkem Weingeist gefällt und der schwach saure Weingeist schnell abfiltrirt. Der gehörig abgewaschene, sehr weisse Niederschlag wurde getrocknet und wog 0,805 Grm. Derselbe enthielt Stickstoff. Für sich reducirte er, selbst nach längerem Kochen, die Trommer'sche Probe nicht,

schnell aber nach dem Kochen mit verdünnter Salzsäure. Die Lösung reagirte neutral, gab mit Pikrinsäure keinen Niederschlag, ebensowenig gaben concentrirte Essigsäure, Gerbsäure, Blutlaugensalz, Bleizucker und Bleiessig Niederschläge.

0,4 Grm. dieses stickstoffhaltigen Körpers wurden auf ihren Stickstoffgehalt durch Glühen mit Natronkalk u. s. w. geprüft. Es wurden erhalten 0,012 Grm. $H^4NCl, PtCl^2$.

$$\underbrace{H^4NCl + PtCl^2}_{223,0} : \underbrace{N}_{14} = 0,012 : x = 0,00075$$

0,4 : 0,00075 = 100 : x = 0,1875 Proc. Stickstoff.

Der erhaltene stickstoffhaltige Körper enthielt also 0,1875 Theile Stickstoff in 100 Theilen, war also ein stickstoffhaltiger Pflanzenschleim, aber kein Dextrin.

7. Den 18. Mai 1865.

Zerstossene Gerstenkörner wurden mit dem fünffachen Gewicht destillirten Wassers und dem halben Gewicht Weingeist auf zwei Mal ausgezogen. (100 Grm. Gerste, 500 Grm. destillirtes Wasser und 50 Grm. Weingeist.) Eine Probe von den vereinigten filtrirten Auszügen reducirte schnell die Trommer'sche Probe. Die Flüssigkeit wurde mit Bleizucker gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit Bleiessig gefällt, vom Niederschlage abfiltrirt und das erhaltene Filtrat mit Bleiessig und Ammoniak gefällt. Der zuletzt erhaltene Niederschlag wurde in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, ebenso der mit Bleiessig erhaltene Niederschlag und vom Schwefelblei abfiltrirt. Das durch Zersetzen des Bleiessigniederschlages mit Schwefelwasserstoff erhaltene Filtrat lieferte beim Eindampfen einen geringen Rückstand, der die Trommer'sche Probe nicht reducirte und sich fast vollständig in Weingeist löste.

Der Bleiessig-Ammoniak-Niederschlag, unter

Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, lieferte beim Eindampfen einen Rückstand, der in Wasser gelöst, mit Weingeist versetzt, sich grösstentheils ausschied. Das weingeistige Filtrat verdunstet, lieferte einen Rückstand, der schnell die Trommer'sche Probe reducirte; das in Weingeist unlösliche Gummi jedoch reducirte die Probe nicht und gab mit Jod keine Reaction. Er war also kein Dextrin.

8. Den 18. Mai 1865.

50 Grm. zerstossene Haferkörner wurden mit 250 Grm. destillirten Wasser und 50 Grm. Weingeist zwei Mal nach einander ausgezogen. Eine Probe von diesen Auszügen reducirte auch nach längerem Kochen nicht die Trommer'sche Probe. Die vereinigten Auszüge wurden absetzen gelassen und filtrirt. Das Filtrat mit Bleiessig gefällt, filtrirt, das Filtrat mit Ammoniak versetzt, der entstandene Niederschlag gehörig ausgewaschen, in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit, bei gelinder Wärme eingedampft, hinterliess einen geringen Rückstand. Dieser Rückstand wurde mit starkem Weingeist ausgezogen, um einen etwaigen Gehalt von Zucker zu beseitigen. Der in Weingeist unlösliche gummiartige Rückstand war gelbbraun gefärbt, gab mit Jodlösung keine Reaction und reducirte erst beim Aufkochen die Trommer'sche Probe. Es war also wahrscheinlich Dextrin! Die erhaltene Quantität war nur sehr gering. —

Es findet sich also das Dextrin nur in sehr beschränktem Masse und nicht überall in den Getreidearten. In den Weizen- und Roggenkörnern, sowohl in vorjährigen als in frischen, findet es sich nicht. In jungen Weizenpflanzen dagegen findet es sich, jedoch nur in sehr geringer Menge; ebenso im Hafer, wo sein Vorkommen jedoch noch durch Versuche in grösserem Massstabe sichergestellt werden muss. In der Gerste fehlt das Dextrin.

II. Untersuchung von Kartoffeln und ihren Trieben.

9. Den 18. Mai 1865.

30 Grm. sorgfältig ausgeschnittene Kartoffeltriebe wurden mit 150 Grm. destillirten Wasser und 30 Grm. Weingeist ausgezogen. Vom filtrirten Auszuge reducirte eine Probe beim Aufkochen die Trommer'sche Probe. Der Auszug wurde mit Bleizucker niedergeschlagen, der Niederschlag abfiltrirt, das Filtrat mit Bleiessig niedergeschlagen, abermals abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniak gefällt. Der letzte Niederschlag, in Wasser suspendirt, wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt, vom Schwefelblei abfiltrirt und das Filtrat zur Syrupsdicke verdunstet. Es blieb ein geringer Rückstand, welcher mit starkem Weingeist versetzt einen Körper abschied, der auch nach längerem Kochen die Trommer'sche Probe nicht reducirte. Der in Weingeist gelöst gebliebene Theil des Rückstandes schmeckte süss und reducirte schnell beim Kochen die Trommer'sche Probe. Es war also kein Dextrin vorhanden!

10. Den 18. Mai 1865.

560 Grm. weisse zerriebene Kartoffeln, von denen die obigen, zur Untersuchung gezogenen Triebe sorgfältig herausgeschnitten waren, wurden mit einem Gemisch aus 1000 Grm. destillirten Wasser und 300 Grm. Weingeist auf zwei Mal ausgezogen. Eine Probe von den filtrirten Auszügen reducirte beim Aufkochen die Trommer'sche Probe. Die Flüssigkeit wurde mit Bleizucker gefällt, filtrirt, das Filtrat mit Bleiessig niedergeschlagen, abermals filtrirt und das Filtrat mit Ammoniak gefällt, der letzte Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat zur Syrupsdicke verdampft und mit starkem Weingeist gefällt. Sowohl der in Weingeist gelöst gebliebene Theil, als auch das ausgefällte Gummi reducirten beide die Trommersche Probe; letzterer Theil gab mit Jod keine Reaction. Es war also etwas Dextrin vorhanden!

11. Den 26. Mai 1865.

650 Grm. Kartoffeln wurden auf dieselbe Weise wie oben behandelt; es reducirte eine Probe des Auszuges schnell die Trommer'sche Probe. Die durch Bleizucker, Bleiessig und Ammoniak erhaltenen Niederschläge wurden mit Schwefelwasserstoff zersetzt und verhielten sich die erhaltenen drei Filtrate folgendermassen: Das Filtrat vom Bleiessigniederschlag verdunstet, hinterliess nur wenig Rückstand, der die Trommer'sche Probe reducirte. Das vom Bleiessig-Ammoniakniederschlag erhaltene Filtrat, zur Syrupsconsistenz verdunstet und mit Weingeist gefällt, schied ein Gummi aus, welches, gehörig mit Weingeist ausgewaschen, die Trommer'sche Probe reducirte und mit Jod keine Reaction gab, also Dextrin war. Im Weingeist war viel Zucker gelöst, die Lösung reducirte schnell die Trommer'sche Probe.

12. Den 3. August 1865.

500 Grm. frischer Kartoffeln wurden zerrieben, mit wässerigem 40procentigen Weingeist wiederholt ausgezogen, von den vereinigten Filtraten der Weingeist abdestillirt, das coagulirte Eiweiss vom Rückstande abfiltrirt, das Filtrat bis zum Syrup verdampft und der Syrup mit starkem Weingeist versetzt. Es schied sich ein brauner Niederschlag ab, der mehrmals in Wasser gelöst und mit Weingeist gefällt, sich zuletzt folgendermassen verhielt:

Mit Kalkhydrat entwickelte er Ammoniak. Er reducirte weder vor noch nach dem Kochen mit Säuren die Trommer'sche Probe und hinterliess beim Verbrennen einen geringen Rückstand. Er wurde nochmals in Wasser gelöst, einige Secunden mit HCl macerirt, dann mit Weingeist niedergeschlagen und vom Niederschlage der saure Weingeist schnell abfiltrirt. Er hinterliess nun beim Verbrennen keinen Rückstand mehr, war aber nach wie vor stickstoffhaltig, mithin kein Dextrin.

Es findet sich also das Dextrin nicht in den neuen

Kartoffeln, eben so wenig in aus vorjährigen Kartoffeln vorgesprossten jungen Trieben, wohl aber findet es sich in vorjährigen Kartoffeln, jedoch nur in sehr geringer Menge.

Die Abwesenheit des Dextrins in jungen Kartoffeltrieben, sein Vorkommen dagegen in jungen Weizenpflanzen möchten wohl zu dem Schlusse berechtigen, dass das Stärkemehl bei seiner Metamorphose im Pflanzenorganismus nicht überall zuvor in Dextrin übergeht, sondern vielleicht direct in Pflanzenschleim umgewandelt wird. Da jedoch reichlich Zucker in den Pflanzensäften vorkommt, der aus Amylum stammt, so ist es nicht auffallend, wenn vorübergehend kleine Mengen von Dextrin in Pflanzensäften vorkommen.

III. Untersuchung des Boletus cervinus.

13. Den 20. Juni 1865.

100 Grm. zerstossenes Periderm von *Boletus cervinus* wurden auf zwei Mal mit der doppelten Menge destillirten kalten Wassers ausgezogen, der Rückstand mit der doppelten Menge kochenden Wassers, dann mit Spiritus ausgezogen.

a) Der kalte wässerige Auszug wurde mit Bleizucker gefällt, das Filtrat mit überschüssigem Bleiessig, das Filtrat mit Ammoniak. Die vom dritten Niederschlage abfiltrirte ammoniakalische Flüssigkeit wurde verdampft, das überschüssige Blei daraus entfernt, filtrirt und das Filtrat zum Syrup verdampft. Der syrupige Rückstand wurde mit Weingeist ausgekocht und filtrirt; es schied sich beim Erkalten ein Salz ab, welches sich als schwefelsaures Kali ergab. Das weingeistige Filtrat wurde vorsichtig verdampft und zur Krystallisation hingestellt, es schieden sich daraus Krystalle von Mannit ab. Dieselben reducirten die Trommersche Probe nicht, auch nicht beim Kochen mit Säuren, färbten sich weder mit Kali, noch mit concentrirter SO^3 und entwickelten beim Erhitzen Caramelgeruch.

Der Bleizuckerniederschlag wurde mit Wasser über-

gossen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und filtrirt, das Filtrat durch Verdampfen concentrirt und mit Kalkwasser neutralisirt. Der sich bildende Niederschlag wurde abfiltrirt und mit Essigsäure übergossen; er löste sich vollständig (keine Oxalsäure). Die Lösung wurde abermals mit Kalkwasser versetzt, der Niederschlag abfiltrirt und mit Schwefelsäure vorsichtig zersetzt, der überschüssige schwefelsaure Kalk mit Weingeist ausgefällt, das Filtrat concentrirt und mit salpetersaurem Kali auf Weinsäure geprüft. Es erfolgte keine Abscheidung von Weinstein. Die vom Niederschlage bei der Neutralisation mit Kalkwasser abfiltrirte Flüssigkeit wurde erhitzt, es entstand keine Trübung (keine Citronensäure). Die Menge der organischen Säuren war zu gering, um über ihre Natur ins Klare zu kommen.

Der Bleiessig-Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat zur Syrupsconsistenz verdunstet; es blieb nur sehr wenig zurück, welcher Rückstand jedoch, mit Weingeist geschüttelt, ein Gummi ausschied.

Der Bleiessig-Ammoniak-Niederschlag wurde unter Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, zur Syrupsdicke verdampft und mit Weingeist vermischt; es schied sich ein weisser gummiartiger Körper in sehr geringer Menge ab.

b) Der heisse wässerige Auszug. Er wurde verdunstet, der syrupartige Rückstand mit wenig Wasser angerührt und absetzen gelassen. Es schied sich ein weisses Pulver ab (schon von Biltz bemerkt und von ihm für Inulin erklärt). Es löste sich in heissem Wasser und schied sich beim Erkalten wieder aus, mit etwas Salzsäure gekocht, wurde es in Zucker verwandelt, welcher schnell die Trommer'sche Probe reducirte. Die nähere Untersuchung dieser Körper behalte ich mir vor.

c) Der weingeistige Auszug. Verdampft, hinterliess er nur wenig eines braunen, in Wasser unlöslichen Harzes, welches sich auch in Aether löste. Dasselbe gab mit Schwefelsäure und Salpetersäure keine Reaction, es wurde durch concentrirte Schwefelsäure verkohlt. Beim

Verbrennen gab es einen eigenthümlichen Geruch unter Verbreitung neutral reagirender Dämpfe. Die spirituöse Lösung war geschmacklos.

IV. Untersuchung der Galläpfel.

14. Den 3. August 1865.

4 Unzen zerstossene gewöhnliche Galläpfel, mehrmals mit 40 procentigem wässerigen Weingeist ausgezogen, von den vereinten Auszügen der Weingeist abdestillirt und verdunstet, hinterliessen einen graubraunen, nicht stickstoffhaltigen Rückstand, der mit starkem Weingeist ausgezogen, weder für sich, noch nach dem Kochen mit Säuren die Trommer'sche Probe reducirte und beim Glühen auf Platinblech einen kleinen Rückstand hinterliess. Die Galläpfel enthalten also kein Dextrin, so wie überhaupt kein Gummi. Der durch starken Weingeist fällbare Körper schien gerbsäureartiger Natur zu sein. Mit Jodlösung gab er eine vorübergehend schön violettrothe Färbung. —

Es ist also das Dextrin in den untersuchten Pflanzen und Pflanzentheilen durchaus nicht allgemein verbreitet und kommt da, wo es auftritt, stets nur in sehr geringer Menge vor. Es ist ihm daher nicht die physiologische Bedeutung zuzutheilen, welche Mulder demselben vindicirt; die Hauptrolle wird vielmehr dem in lebenskräftigen Pflanzenzellen überall auftretenden Zucker anheimfallen.

Jena, den 1. März 1866.

II. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Mittheilungen aus dem zweiten Laboratorium der Versuchsstation Jena, zu Zwätzen.

Ueber den Einfluss verschiedener Nahrungsmittel auf den Ammoniak- und Salpetersäuregehalt der Pflanzen;

von

Dr. A. Hosaus*).

Nachdem ich auf Veranlassung des Herrn Professor Reichardt durch eine grosse Anzahl von Bestimmungen versucht hatte, nachzuweisen, dass nicht nur das Ammoniak, sondern auch die Salpetersäure allgemein in den Pflanzen verbreitet ist und zwar beide in bedeutend grösserer Quantität, als man gewöhnlich anzunehmen pflegt, (*Zeitschrift für deutsche Landwirthe. 1864. Hft. XI. und 1865. Hft. IV., auch in diesem Archiv*) schien es nicht ohne Interesse, Versuche darüber anzustellen, wie wohl Ammoniak- und salpetersaure Salze als Düngemittel auf den Gehalt der Pflanzen an beiden Verbindungen einwirken würden.

Zu Versuchspflanzen wurden Zwiebeln, *Allium Cepa*, und Erbsen, *Pisum sativum*, gewählt.

Zur Wahl der ersteren veranlasste mich das eigenthümliche Verhalten, dass sie schon früher in Betreff der Salpetersäure gezeigt hatten und welches hier kurz nochmals erwähnt werden mag.

---

*) Als Separatabdruck aus der Zeitschrift f. deutsche Landw. von Hrn. Verf. gütigst mitgetheilt. D. Red.

Im Verlauf der schon oben angegebenen ersten Arbeit untersuchte ich auch mehrere Liliaceen und Irideen und fand sie sämmtlich frei von Salpetersäure. Es war dies im Spätherbste. Im darauf folgenden Sommer (*vergl. Zeitschrift d. Landw. 1865. Hft. IV.*) wurden nochmals Pflanzen derselben Gattungen und von demselben Standort untersucht und in allen Salpetersäure und zwar keineswegs in unbedeutender Menge gefunden. Eben so verhielten sich auch die Zwiebeln. Es waren noch dieselben vorhanden, von denen zu den Versuchen im Herbst genommen worden waren und die damals keine Salpetersäure zeigten, während sie im Frühjahre bedeutende Mengen davon enthielten. Im darauf folgenden Herbst wurden nun sämmtliche Untersuchungen wiederholt mit denselben Zwiebeln und denselben Pflanzen und genau wieder die Resultate vom vorigen Herbst erhalten, d. h. Salpetersäure war nicht vorhanden. Im Frühjahr enthielten also die untersuchten Liliaceen und Irideen Salpetersäure, im Herbst nicht und es drängt sich die Frage auf, ob die Zwiebeln überhaupt Salpetersäure aufzunehmen vermögen, oder ob die im Frühjahr anwesende nur als Umwandlungsproduct zu betrachten sei.

Nach dieser Vorbemerkung gelange ich zu den Versuchen, die folgendermassen ausgeführt werden sollten:

1. Sollten Zwiebeln in einer Lösung gezogen werden, die nur Ammoniaksalze enthielt;

2. in einer Lösung, die nur salpetersaure Salze enthielt, und

3. in einer Lösung, in der sowohl Ammoniak-, als auch salpetersaure Salze vorhanden waren.

Bei den Bestimmungen des Ammoniaks und der Salpetersäure, in den mit solchen Lösungen gezogenen Pflanzen müssten sich dann Anhaltepuncte zur Beantwortung der betreffenden Fragen bieten.

Ueber das Nähere der zur Bestimmung der beiden Substanzen benutzten Methode verweise ich auf die oben genannte Arbeit (*Hft. XI. der Zeitschrift f. d. Landw. 1864*) und erwähne hier nur, dass diese Methode nochmals auf

ihre Zulässigkeit Schritt für Schritt geprüft und nochmals einige neue Versuche angestellt wurden, um den Nichteinfluss des Kalis auf die Zersetzung der eiweissartigen Stoffe und das Auftreten von dadurch entstehenden Ammoniak deutlicher darzuthun. Ferner, dass anstatt der früher zu der Destillation benutzten freien Flamme das Wasserbad angewendet wurde, wodurch eine Erleichterung der Arbeit insofern eintritt, als dem leichten Uebersteigen der Flüssigkeit vorgebeugt werden kann.

Nochmalige Prüfung der Methode.

1. Wurde das zur Verwendung ausersehene Aetzkali mit dem ebenfalls zu verwendenden Spiritus allein der Destillation unterworfen. Das in Normalschwefelsäure aufgefangene Destillat zeigte kein Ammoniak.

2. Wurde dieselbe Operation wiederholt unter Beifügung solchen Zinks und Eisens, von welchen zur Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak genommen werden sollte. Das Destillat zeigte kein Ammoniak und keine Salpetersäure, und war demnach sowohl das Eisen und Zink, als auch das Kali nicht nur frei von Ammoniak, sondern auch von Salpetersäure. Bekanntlich sind sowohl im Kali, als auch im Eisenroste Spuren von Ammoniak gefunden worden.

3. Wurden nun nochmals, um die Einwirkung von Kali bei längerem Kochen auf Alkaloide und Eiweiss zu controliren, nachstehende Versuche unternommen, bei welchen zu bemerken, dass die Ausführung mit Ausnahme der Anwendung des Wasserbades, dieselbe wie früher geblieben.

a. Verhalten der Alkaloide.

0,5 Grm. Cinchonin, mit alkoholischer Kalilauge bei vorgeschlagener Normalschwefelsäure gekocht, gab keine Spur Ammoniak. Nach Zugabe des Wasserstoffentwickelungsgemisches, halbstündigem Stehenlassen und abermaliger Destillation fand sich keine Spur von Salpeter-

säure. Durch einen Controlversuch fand das obige Resultat Bestätigung.

Es ist dies zugleich ein nochmaliger Beweis, dass die angewendeten Agentien vollständig rein waren.

b. Verhalten des Eiweisses in den Zuckerrüben.

Nachstehende Versuche sind im December 1864 ausgeführt worden. Die Rüben entstammten natürlich der letztvergangenen Ernte. Ein Exemplar lieferte das Material zu allen Bestimmungen.

Es enthielten:

1) 4 Grm. Rüben in dünne Scheibchen geschnitten:
1,5 C.C. Ammoniak und 1,0 C.C. Salpetersäure =
H^3N NO^5
0,079 und 0,168 Proc.

2) 4 Grm. Rübenbrei, durch Zerreiben eines Theils der Rübe, auf einem gewöhnlichen Reibeisen erhalten:
1,5 C.C. Ammoniak und 1,0 C.C. Salpetersäure =
H^3N NO^5
0,079 und 0,168 Proc.

Beide Bestimmungen ergaben hiernach durchaus gleiche Resultate, und hat die vollständigere Zerkleinerung der Substanzen keinen Einfluss ausübt.

3) 4 Grm. desselben Rübenbreies, der oben zur Anwendung gekommen, waren sofort nach dem Zerreiben mit wässerigem Alkohol übergossen worden und blieben mehrere Tage einer Maceration unterworfen. Hiernach wurde das Gemenge einige Augenblicke siedend erhalten und Sorge getragen, dass kein Ammoniak entweichen konnte. Es war dies durch Vorschlagen von Normalschwefelsäure, die dann gleich bei der eigentlichen Bestimmung zu benutzen, leicht zu erreichen. Für den Fall, dass sich durch die Behandlung des Rübenbreies mit wässerigem Alkohol etwas Eiweiss gelöst, so musste dieses beim Kochen natürlich wieder ausgeschieden werden, und das Filtrat ist wohl als frei von Eiweiss zu betrachten. Das so vom Eiweiss befreite Filtrat gab:

1,5 C.C. Ammoniak und 1,0 C.C. Salpetersäure =
H^3N NO^5
0,079 und 0,168 Proc.

Trotz dem Entfernen des Eiweisses hatte sich also der Gehalt von Ammoniak und Salpetersäure durchaus nicht verringert, sondern ergab sich als eben so hoch, wie bei der früheren Bestimmung.

Zur Bestätigung dieses Resultates wurde nun auch der nach dem Ausziehen des Rübenbreies mit verdünntem Spiritus gebliebene Rückstand: Eiweiss, Stärke, Cellulose etc. enthaltend, derselben Behandlung wie das Filtrat ausgesetzt, und keine Spur von Ammoniak oder Salpetersäure erhalten.

4) 4 Grm. der ganzen Rübe wurden mit Wasser 4 Tage in Berührung gelassen, dann filtrirt, das Filtrat durch Kochen vom Eiweiss befreit und der Destillation unterworfen.

Es enthielt:

1,5 C.C. Ammoniak und 0,5 C.C. Salpetersäure =
H^3N NO^5
0,079 und 0,084 Proc.

Aus der ganzen Rübe hatte sich alles Ammoniak ausziehen lassen, nicht aber alle Salpetersäure. Das entfernte Eiweiss hatte auch hier keine Verminderung des Ammoniakgehaltes zur Folge.

Sämmtliche Versuche ergeben demnach einen gleichen Gehalt an Ammoniak und auch mit Ausnahme des letzten von Salpetersäure. Gleichgültig war es, ob die betreffende Pflanzensubstanz ganz oder zerrieben, im unveränderten Zustande, oder nur der alkoholische, bezügliche wässerige Auszug zur Untersuchung benutzt wurde, und endlich, ob das in der zu verarbeitenden Substanz enthaltene Eiweiss vor dem Behandeln mit Kali ausgeschieden wurde oder nicht.

Rechnet man die hier erhaltenen Beweise zu den in den früheren Arbeiten angegebenen, so dürfte es wohl als bewiesen betrachtet werden, dass die geringe Menge von

Eiweiss, die in der zu jedem Versuch verwendeten Substanz enthalten sein kann, keinen Einfluss auf die Richtigkeit der erhaltenen Resultate auszuüben vermag.

A. Ausführung der Versuche mit Zwiebeln in wässeriger Lösung.

Wie schon oben erwähnt, sollten die Pflanzen gezogen werden in Lösungen, die theils nur Ammoniaksalze, theils nur salpetersaure Salze und theils ein Gemisch von beiden Salzen enthielten.

Die Versuche selbst wurden nach der bekannten Art und Weise ausgeführt, also die Zwiebeln so lange mit destillirtem Wasser in Berührung gelassen, bis sie reichliche Wurzeln gebildet und nachdem dies geschehen, auf durchlöcherte Pappdeckel in der Art gesetzt, dass sich die Wurzeln in den Flüssigkeiten befanden.

Zu der Lösung, die nur Ammoniaksalze enthielt, wurde ausserdem genommen:

KO, SO^3	=	10,0 Grm.
H^4NCl	=	18,39 „
MgO, SO^3	=	14,15 „
CaO, CO^2	=	11,49 „

zu der nur salpetersaure Salze enthaltenden Lösung:

KO, NO^5	=	10,00 Grm.
MgO, SO^3	=	12,20 „
CaO, NO^5	=	16,25 „

Die Concentration der Lösungen betrug 2 Grm. dieser Gemische pro Mille. Die Lösung für die vereinten Nährstoffe enthielt gleiche Theile von beiden. Sämmtliche Lösungen bekamen einen Zusatz von phosphorsaurem Eisenoxyd. In den Gläsern selbst wurden die Lösungen öfters erneuert.

Von den zu den Versuchen verwendeten Zwiebeln wurden erst mehre im unveränderten Zustande untersucht und die Menge des vorhandenen Ammoniaks und der Salpetersäure bestimmt. Drei Exemplare derselben enthielten im Juli:

I. in 4 Grm. = 1,5 C.C. Ammoniak und 1,0 C.C. Salpetersäure = 0,079 Proc. H^3N und 0,168 Proc. NO^5.
II. in 4 Grm. = 1,0 C.C. Ammoniak und 0,5 C.C. Salpetersäure = 0,053 Proc. H^3N und 0,084 Proc. NO^5.
III. in 4 Grm. = 1,0 C.C. Ammoniak und 0,5 C.C. Salpetersäure = 0,053 Proc. H^3N und 0,084 Proc. NO^5.

Von den drei hier untersuchten Zwiebeln zeigen zwei einen vollständig gleichen Gehalt und können die Zahlen immerhin als Anhaltepuncte bei Beurtheilung derjenigen Mengen von Ammoniak und Salpetersäure, die in den zu den Versuchen selbst genommenen Zwiebeln vorhanden gewesen, dienen, da diese selbst natürlich nicht bestimmt werden können.

Am 1. Juli wurden nun gesund und kräftig aussehende Zwiebeln in, auf gewöhnliche Art gereinigten und mit destillirtem Wasser befeuchteten Quarzsand gesetzt. Nach drei Tagen hatten sie sich bereits so weit entwickelt, dass sie in die Gläser gebracht werden konnten. In diesen entwickelten sie sich anfangs gleich gut und kräftig. Später indess blieben diejenigen, die nur in Ammoniaksalze enthaltende Lösung gesetzt worden waren, den andern gegenüber, in ihrem Wachsthum zurück und gingen mehrere derselben ganz ein, während diejenigen in salpetersaure Salze enthaltender Lösung eben so kräftig gediehen, wie die in einer Lösung von beiden Salzen sich befindenden.

Mitte August, also nach circa sechswöchentlichem Wachsthum, mussten die Versuche unterbrochen werden und enthielten:

1. Zwiebeln aus salpetersaure Salze enthaltender Lösung:

in 2 Grm. Wurzeln = 0 Ammoniak und 1,5 C.C. Salpetersäure = 0 H^3N und 0,506 Proc. NO^5.
in 4 Grm. Zwiebel = 0 Ammoniak und 0,5 C.C. Salpetersäure = 0 H^3N und 0,084 Proc. NO^5.
in 4 Grm. Schlotten = 0,5 C.C. Ammoniak und 0 Salpetersäure = 0,026 Proc. H^3N und 0 Proc. NO^5.

Die ganze untersuchte Pflanze überhaupt wog 19,70 Gramm und bestand aus

2,10	Grm.	Wurzeln,
9,70	„	Schlotten,
7,9	„	Knollen.
19,70.		

Mit Ausnahme der Schlotten ist demnach kein Ammoniak in der Pflanze vorhanden und die geringe Menge, die diese enthalten, kann sehr wohl aus der Luft aufgenommen worden sein. Aber auch die Salpetersäure ist in der Zwiebel selbst nicht vermehrt worden. Die Blätter enthalten gar keine und nur die Wurzeln zeigen davon eine erhebliche Quantität. Es versteht sich von selbst, dass diese vor der Untersuchung von der anhängenden Lösung sorgfältig gereinigt werden.

2. Zwiebel aus nur Ammoniaksalze enthaltender Lösung:

in 1,0 Grm. Wurzel = 1,5 C.C. Ammoniak und 0,5 C.C. Salpetersäure = 0,318 Proc. H^3N und 0,337 Proc. NO^5.

in 4 Grm. Zwiebel = 1,0 C.C. Ammoniak und 0,5 C.C. Salpetersäure = 0,053 Proc. H^3N und 0,084 Proc. NO^5.

in 4 Grm. Schlotten = 2,0 C.C. Ammoniak und 0 C.C. Salpetersäure = 0,106 Proc. H^3N und 0 Proc. NO^5.

Das Gesammtgewicht der untersuchten Pflanze betrug = 26,2 Grm. und sie bestand aus:

1,0	Grm.	Wurzeln,
12,6	„	Zwiebel,
12,6	„	Schlotten.

Mit Ausnahme der Blätter, die schon bei dem vorigen Versuch keine Salpetersäure enthielten, zeigen hierbei alle übrigen Theile keineswegs unbedeutende Mengen derselben. Es muss dieses um so mehr auffallen, da der Pflanze nur Ammoniaksalze geboten worden waren und muss da von einer etwaigen Anwesenheit eines salpetersauren Salzes nicht die Rede sein kann, dies Auftreten der Salpetersäure auf Rechnung des Ammoniaks gebracht werden.

3. Zwiebel aus salpetersaure und Ammoniak-Salze enthaltender Lösung:

in 2,0 Grm. Wurzel = 1,5 C.C. Ammoniak und 0 C.C. Salpetersäure = 0,159 Proc. H^3N und 0 Proc. NO^5.

in 4,0 Grm. Zwiebel = 1,0 C.C. Ammoniak und 0,5 C.C. Salpetersäure = 0,053 Proc. H^3N und 0,084 Proc. NO^5.

in 4,0 Grm. Schlotten = 2,0 C.C. Ammoniak und 0 C.C. Salpetersäure = 0,106 Proc. H^3N und 0 Proc. NO^5.

Das Gewicht der untersuchten Pflanze betrug 25,0 Gramm und sie bestand aus:

2,0 Grm. Wurzeln,
11,0 „ Zwiebel,
12,0 „ Schlotten.

Vergleichen wir nun die sämmtlichen hier erhaltenen Zahlen mit dem ursprünglichen Gehalt der zu den Versuchen verwendeten Zwiebeln, d. h. mit der Menge des Ammoniaks und der Salpetersäure die in Zwiebeln derselben Art, Abstammung und Alter, wie die zu Versuchszwiebeln benutzten, enthalten waren, so ergiebt sich, dass die vorhandene Salpetersäure durch Hinzubringen von salpetersauren Salzen nicht erhöht worden ist und kann man wohl annehmen, dass die Zwiebeln nicht im Stande sind, Salpetersäure aufzunehmen. Auffallend und jedenfalls für diese Ansicht sprechend, ist die grosse Quantität von Salpetersäure in den Wurzeln, und zwar sowohl in den Wurzeln und Zwiebeln, die mit salpetersauren Salzen, als auch bei denjenigen, die nur mit Ammoniaksalzen in Berührung gewesen, während in beiden Zwiebeln selbst äusserst wenig davon vorhanden.

Die Wurzeln der ersten enthalten z. B. 0,506 Proc. NO^5, die Zwiebel 0,084 Proc.; die Wurzeln der zweiten 0,337 Proc. NO^5, die Zwiebel 0,084 Proc. Beide Zwiebeln zeigen also nur dieselbe Menge, die sie schon vor ihrer Anwendung enthielten (wenigstens wahrscheinlich enthielten), trotzdem die Wurzeln einen bedeutend höhern Gehalt angaben.

Eben so wenig als salpetersaure Salze im Stande

waren, die Menge der Salpetersäure in der Zwiebel zu erhöhen, eben so wenig vermochten Ammoniaksalze die Menge des Ammoniaks zu vergrössern. Die mit letzten Salzen in Berührung gewesene Zwiebel enthielt 0,053 Proc., die Blätter 0,106 Proc. H^3N. Früher untersuchte, im Gartenboden gewachsene, enthielten in den Zwiebeln 0,106 Procent, in den Blättern 0,079 Proc. H^3N. Die zu den Versuchen verwendeten 0,053 Proc. Der Ammoniakgehalt ist also durchaus nicht erhöht worden.

Die Blätter sämmtlicher Zwiebeln enthalten Ammoniak und keine Salpetersäure. Auch diejenigen von den Zwiebeln, die nur mit Salzen der letzteren Säure in Berührung gewesen. Die Wurzeln enthalten alle mehr von den betreffenden Substanzen, als die übrigen Theile. Dass auch die Wurzeln der Zwiebeln Salpetersäure enthalten, welche nur mit Ammoniaksalzen in Berührung gewesen, beweist, dass Ammoniak wirklich in Salpetersäure umgewandelt worden ist.

Es ist ferner schon erwähnt worden, dass die Zwiebeln, von denen einige zu den Versuchen in Anwendung gekommen waren, im Juni zur Zeit ihrer Verwendung Salpetersäure enthielten. Im vorhergehenden Herbst hatten dieselben durchaus keine Salpetersäure gezeigt. Die damals nicht verbrauchten waren ruhig an einem vollständig trockenen Orte liegen geblieben und hatten sich bei ihrer abermaligen Verwendung zu den Vegetationsversuchen äusserlich durchaus nicht verändert, enthielten aber trotzdem Salpetersäure, wie schon oben angegeben. Im October wurden nun abermals von denselben Zwiebeln, die ebenfalls keine Veränderung erkennen liessen, einige untersucht und sie ergaben:

I. in 4 Grm. = 1,0 C.C. Ammoniak und 0 C.C. Salpetersäure = 0,053 Proc. H^3N und 0 Proc. NO^5.

II. in 4 Grm. = 1,5 C.C. Ammoniak und 0 C.C. Salpetersäure = 0,079 Proc. H^3N und 0 Proc. NO^5.

III. in 4 Grm. = 1,5 C.C. Ammoniak und 0 C.C. Salpetersäure = 0,079 Proc. H^3N und 0 Proc. NO^5.

Sämmtliche hier untersuchte Zwiebeln enthalten keine Salpetersäure und hatte sich also die im Sommer vorhandene wiederum zersetzt.

Wenn nun die weiter oben angeführten Resultate zu dem Schluss berechtigten, dass die im Sommer in den Zwiebeln anwesende Salpetersäure durch Oxydation des Ammoniaks entstanden ist, so dürfte die Thatsache, dass die Zwiebeln auch Salpetersäure erzeugen, wenn ihnen die Bedingungen zum Wachsthum entzogen sind und sie äusserlich keine Lebenserscheinung zeigen, ebenfalls zu Gunsten der obigen Annahme sprechen.

Nach den zuletzt angeführten Resultaten muss aber auch der Zwiebel das Vermögen zugeschrieben werden, die gebildete Salpetersäure wiederum in andere Stoffe überzuführen, denn im Herbst ist keine mehr vorhanden und kann dies ebenfalls geschehen, wenn der Zwiebel die Bedingungen zum Wachsthum entzogen werden. Dieses Zersetzungsproduct kann sehr wohl Ammoniak sein, da die Pflanzen überhaupt reducirende Eigenschaften besitzen, ob es aber in der That der Fall, wird sich äusserst schwer beweisen lassen.

Wohl aber wird es dadurch, dass die im October untersuchten Zwiebeln mehr Ammoniak enthalten, als die im Juni und dass dieses Plus vollständig gedeckt wird, wenn man die im Juni anwesende Salpetersäure in Ammoniak umrechnet; z. B. enthielt eine Zwiebel im Juni 0,053 Proc. H^3N und 0,084 Proc. NO^5. 0,084 NO^5 entspricht 0,026 H^3N.

Im October enthielt eine Zwiebel 0,079 Proc. H^3N und keine NO^5, also gerade 0,026 Proc. H^3N mehr, so viel als aus der fehlenden NO^5 entstanden sein musste.

Bei drei untersuchten Zwiebeln trifft dies zweimal genau.

B. Ausführung der Versuche mit Erbsen, Pisum sativum, in Boden mit absorbirbaren Nährstoffen.

Im Anschluss an die vorhergehenden Versuche und aus denselben schon angeführten Gründen unternahm ich

im Verlauf dieses Sommers die angeführte Arbeit, um weiteren Aufschluss über die betreffende Frage zu erhalten. Da hierbei die Art und Weise, die Pflanzen zu erziehen, ziemlich gleichgültig, so wurde nach dem Vorgang von Zöller und Nägeli (*Annalen der Chemie und Pharmacie. 121. S. 330*) Torferde, (Holztorf) als Medium zur Vegetation benutzt, die jedenfalls die Versuche selbst, im Vergleich zu solchen mit wässerigen Lösungen, wesentlich erleichtert.

Bei der Ausführung der Versuche benutzte ich die landwirthschaftliche Praxis, dem Torf so viel Nährstoffe beizumengen, wie man zu einer starken Felddüngung anwenden würde.

Die zu den Versuchen mit Zwiebeln benutzten Salzgemische kamen vollständig unverändert zur Verwendung.

Der Durchmesser jedes Kastens betrug 1 Quadratfuss und enthielt ca. 18 Pfd. Torf.

Der Kasten Nro. I. erhielt 6,0 Grm. der salpetersauren Salze; entsprechend derselben Menge von Salpetersäure, die bei einer starken Düngung mit Chilisalpeter einem Felde gegeben werden würde.

Der Kasten Nro. II. erhielt 10,0 Grm. der nur Ammoniaksalze enthaltenden Mischung; entsprechend der Menge von Ammoniak, die bei Düngeversuchen mit Salmiak Feldern gegeben werden.

Der Kasten Nro. III. bekam von jeder Mischung die Hälfte der obigen Menge.

Die Salze selbst wurden ausgestreut, mit den oberen Torfschichten gemengt und genügend mit Wasser begossen. Der zu den Versuchen benutzte Torf enthielt 0,268 Procent H^3N und 0,337 Proc. NO^5.

Am 8. Mai wurden nun Erbsen in diesen Torf gesäet. In jeden Kasten 12 Stück; das Gewicht von je 12 Erbsen betrug 1,80 Grm. Am 15. Mai erschienen die ersten Blättchen und zwar gleichzeitig in allen Kästen. In den darauf folgenden ersten Wochen liess sich ein Unterschied in der Entwickelung der Pflanzen nicht bemerken. In

der dritten Woche nach der Aussaat schien es, als würden diejenigen im Kasten II., der nur Ammoniaksalze enthielt, etwas zurückbleiben. Später trat dies deutlicher hervor. Dagegen entwickelten sich die Pflanzen in dem Kasten I., der nur salpetersaure Salze enthielt, kräftiger, als in den beiden anderen. Im Vergleich zu anderen, im Gartenboden wachsenden Erbsen, erschien die Vegetation in allen drei Kästen als eine kümmerliche. Am 8. Juni, also nach einer vierwöchentlichen Vegetationszeit, wurde aus jedem Kasten ein Exemplar mit den Wurzeln ausgehoben und zur Untersuchung benutzt. Die aus jedem Kasten gewählten Pflanzen erschienen als die kräftigsten und am meisten entwickelten.

Die aus I. genommene Pflanze war am vollkommensten. Die Blätter waren sämmtlich dunkelgrün und gesund. Wickelranken zahlreich und völlig normal. Wurzeln und Wurzelfasern reichlich vorhanden.

Die ganze Pflanze, incl. der Wurzel, wog 4,40 Grm.

Die aus dem Kasten II. entnommene Pflanze war weniger kräftig, als die erste. Die unteren Blätter waren gelb. Wickelranken zahlreich. Hauptwurzeln kräftig, aber auffallend wenig Wurzelfasern vorhanden. Ihr Gesammtgewicht betrug 2,000 Grm. Die Pflanze aus III. war wieder kräftiger. Wickelranken zahlreich; sämmtliche Wurzeln vorhanden; ihr Gesammtgewicht betrug = 3,75 Grm.

Die Wurzeln der betreffenden Exemplare wurden durch Abspülen von den daran haftenden Theilen befreit, sorglich mit Papier getrocknet und die ganze unverletzte Pflanze rasch gewogen.

Die Pflanzen selbst wurden sofort nach der Gewichtsbestimmung in passenden Gefässen mit Spiritus übergossen, und zur Destillation aus denselben Gefässen, bei Seite gestellt.

Die Bestimmungen ergaben bei einer Pflanze aus dem Kasten:

						Ammoniak		Salpetersäure
Nro. I. = 2,5 C.C. H^3N	u.	2,0 C.C. NO^5	=			0,096	u.	0,245 Prc.
„ II. = 2,5 „	„	1,0 „	„	=		0,212	„	0,270 „
„ III. = 3,5 „	„	1,5 „	„	=		0,158	„	0,216 „

Das auffallendste und sofort in die Augen fallende Ergebniss dieser Bestimmungen ist jedenfalls der hohe Salpetersäuregehalt der Pflanze II., die nur mit Ammoniaksalzen gedüngt worden war und der höher ist, als bei den beiden übrigen, denen salpetersaure Salze gegeben wurden. Ganz dieselbe Erscheinung trat schon früher bei den Zwiebeln auf.

Zu gleicher Zeit mit den obigen Versuchen wurden hier noch andere Arbeiten, ebenfalls mit Erbsen, aber aus anderen Gründen unternommen. Es sollte die Frage beantwortet werden, wie verhalten sich phosphorsäurehaltige Düngemittel zur Cultur der Erbsen. (Die Resultate dieser Untersuchung werden in einem der nächsten Hefte erscheinen.)

Zu diesem Zweck wurden Erbsen in mit Torf gefüllten Kästen gezogen. Es sind hierzu vier grössere Kästen benutzt worden, die 1,35 Meter lang, und 1,08 Meter breit waren. Der eine enthielt eine starke Düngung von Guano, der zweite von Knochenmehl und der dritte von Superphosphat. Der vierte Kasten blieb ohne Düngung. Da eine Bestimmung des Ammoniaks und der Salpetersäure in diesen Pflanzen die vorigen Versuche uns vervollständigen konnte, so wurden sie zu gleicher Zeit und in derselben Weise, wie die vorigen ausgeführt, am 6. Juni aus jedem Kasten ein Exemplar mit den Wurzeln genommen und als ganze Pflanze der Untersuchung unterworfen. Obgleich diese Pflanzen nur wenige Tage älter waren, so zeigten sie doch eine ungleich normalere und kräftigere Entwickelung aller ihrer Theile, als die vorigen, sogar diejenigen, die ohne Düngung geblieben, übertrafen dieselben bei weitem an Kraft und Grösse. Der Kürze halber bezeichne ich den Guano enthaltenden Kasten mit Nro. IV., den Knochenmehl enthaltenden mit Nro. V.,

den Superphosphat enthaltenden mit Nro. VI. und den ohne Düngung mit Nro. VII.

Die aus IV.	genommene	Pflanze	wog	= 9,40 Grm.
„ „ V.	„	„	„	= 16,80 „
„ „ VI.	„	„	„	= 7,40 „
„ „ VII.	„	„	„	= 7,60 „

Aus jedem Kasten war ein möglichst kräftig und üppig entwickeltes Exemplar genommen worden, und enthielten die Pflanzen aus:

							Ammoniak		Salpetersäure	
No. IV.	= 7,5	C.C. H^3N	u. 3,0	C.C. NO^5		=	0,135	u.	0,172	Prc.
„ V.	= 7,5	„	„ 3,0	„	„	=	0,075	„	0,096	„
„ VI.	= 2,5	„	„ 1,0	„	„	=	0,057	„	0,073	„
„ VII.	= 4,0	„	„ 1,0	„	„	=	0,089	„	0,073	„

Die Menge des Ammoniaks und der Salpetersäure ist demnach in der Erbsenpflanze durch den Guano, als ein Stickstoff enthaltendes Material, wesentlich erhöht worden. Diese Erhöhung hatte aber durchaus keine kräftige Entwickelung der Pflanzen zur Folge, da sich jetzt schon und noch mehr in der weiteren Ausbildung die mit Phosphaten gedüngten Erbsen durch ein kräftigeres und viel üppigeres Gedeihen den anderen gegenüber auszeichneten.

Vergleicht man ferner die hier erhaltenen Zahlen mit denjenigen der Pflanzen aus den Kasten I., II. und III., so findet sich, dass die angewendeten Salzmischungen die Aufnahme einer bei weitem grösseren Quantität von Ammoniak und Salpetersäure durch die Pflanzen veranlassten, wie die zuletzt genannten Düngemittel. Es ergiebt sich aber auch, dass die Pflanzen um so dürftiger und schwächer werden, je mehr sie davon enthalten und dass diejenigen, welche den geringsten Gehalt zeigen, die am kräftigsten und üppigsten vegetirenden sind.

Im Verlauf der weiteren Entwickelung der Pflanzen blieben diejenigen in den Kasten I., II. und III. im Vergleich zu den übrigen auffallend zurück.

Dieses Zurückbleiben war so auffallend, dass ich ein gänzliches Eingehen befürchtete, und am 15. Juni in jeden Kasten noch etwas Superphosphat brachte. Eine augenscheinliche Besserung der Vegetation trat indess hierauf nicht ein, wohl aber begannen die Pflanzen zu blühen und Schoten anzusetzen. Am dürftigsten erschienen die Pflanzen in II. Die meisten von ihnen gingen vollständig ein, und nur zwei erzeugten ausgebildete, keimungsfähige Samen.

Diejenigen in III. waren kaum besser. Die meisten gingen ebenfalls ein und es blieben nur 4 Pflanzen übrig, von denen 3 keimungsfähige Samen hervorbrachten. In I. dagegen erschienen die Pflanzen weit kräftiger, aber lange nicht so kräftig, wie diejenigen in dem Torf, der gar keine Düngung erhalten. Sieben von ihnen lieferten normal ausgebildete Samen.

Am 27. Juli wurde zur Ernte geschritten, und ergab No. I. 17,80 Grm. lufttrockene Schoten. Diese bestanden aus 10 Grm. Hülsen und 7,80 Grm. Samen.

No. II. 7,30 Grm. lufttrockene Schoten, bestehend aus 4,50 Grm. Hülsen und 2,80 Grm. Früchten. No. III. 6,90 Grm. Schoten. Sie bestanden aus 4,40 Grm. Hülsen und 2,5 Grm. Früchten. Auf Hundert berechnet enthalten demnach die Schoten von den Pflanzen aus:

No. I.	No. II.	No. III.
56,17 Hülsen,	61,65 Hülsen,	63,7 Hülsen,
43,83 Samen,	38,35 Samen,	36,3 Samen.

Die salpetersauren Salze haben also immer noch den günstigen Erfolg gehabt und zwar nicht nur in Beziehung auf den Ertrag an Schoten, sondern auch auf das Verhältniss zwischen Samen und Hülsen. Die ungünstigen Erfolge, die durch die Ammoniaksalze erzielt, sind durch die salpetersauren Salze durchaus nicht verbessert worden, im Gegentheil haben die vereinigten Salze einen noch geringeren Nutzen gebracht. Sämmtliche geerntete Samen wurden sofort zur Untersuchung verwendet und waren enthalten in denjenigen aus dem Kasten:

							Ammoniak		Salpetersäure	
No. I.	= 3,0 C.C.	H^3N	u.	6,5 C.C.	NO^5	=	0,068	u.	0,468	Prc.
„ II.	= 2,5	„	„	2,5	„	„ =	0,177	„	0,526	„
„ III.	= 2,5	„	„	2,5	„	„ =	0,190	„	0,613	„

Dieselbe Erscheinung, die bei den jungen Erbsenpflanzen und Zwiebeln bemerkt wurde, tritt auch bei dem Samen wieder auf, nämlich die bedeutende Menge von Salpetersäure in den nur mit Ammoniaksalzen in Berührung gewesenen Pflanzen.

Sie ist auch hier grösser, als bei den Pflanzen, die salpetersaure Salze als Düngemittel erhalten hatten.

Ueber die weitere Entwickelung der Erbsen in den Kästen, welche Guano, Knochenmehl und Superphosphat erhalten hatten, sei hier nur bemerkt, dass sich die mit Knochenmehl und Superphosphat gedüngten vortheilhaft auszeichneten, die anderen überflügelten und einen höheren Ernteertrag lieferten. Von den völlig reifen lufttrockenen Erbsen wurden zu jeder Untersuchung 4 Grm. verwendet und enthielten diese, aus dem Kasten:

							Ammoniak		Salpetersäure	
No. IV.	= 1,5 C.C.	H^3N	u.	3,0 C.C.	NO^5	=	0,063	u.	0,405	Prc.
„ V.	= 2,5	„	„	2,5	„	„ =	0,106	„	0,405	„
„ VI.	= 1,5	„	„	1,5	„	„ =	0,063	„	0,202	„
„ VII.	= 2,06	„	„	0	„	„ =	0,085	„	0	„

Vergleichen wir diese Zahlen mit denjenigen der Erbsen aus den Kasten I., II. und III., so ergiebt sich durchschnittlich eine geringere Menge von Ammoniak und Salpetersäure, wie bei denjenigen Erbsen, die mit Ammoniak- und salpetersauren Salzen in Berührung gewesen. Am auffallendsten bei der Salpetersäure. Sämmtliche Erbsen aus den drei ersten Kästen enthalten mehr davon. Am meisten stimmt noch der Gehalt der Erbsen aus dem Kasten I., der nur salpetersaure Salze enthielt, mit dem letzteren überein, und zwar mit denen, die mit Guano gedüngt worden waren.

Es ist schon erwähnt worden, dass die Pflanzen einen

um so geringeren Ernteertrag geliefert hatten, je mehr sie von beiden oft genannten Stickstoffverbindungen enthielten. Die nur mit Phosphaten gedüngten Erbsen lieferten nicht nur den höchsten Ernteertrag, sondern zeigten auch das üppigste Wachsthum. Es muss allerdings hierbei berücksichtigt werden, dass die Torferde selbst namhafte Mengen von Ammoniak und Salpetersäure enthielt.

Fassen wir nun die Resultate der gesammten Untersuchungen kurz zusammen, so ergiebt sich zunächst ein abweichendes Verhältniss zwischen Zwiebeln und Erbsen.

Bei den ersteren konnte der Gehalt an Ammoniak und an Salpetersäure durch betreffende Salzgemische nicht erhöht werden. Die Salpetersäure, die sie im Sommer zeigen, ist durch Oxydation des Ammoniaks entstanden und es ist wahrscheinlich, dass sie im Herbst durch Reduction wieder in Ammoniak umgewandelt wird. Dass sie keine Salpetersäure aufzunehmen vermögen, zeigen die Zahlen deutlich. Während die Wurzeln, auch von den Zwiebeln, die nur in Ammoniaksalz enthaltender Lösung gewachsen waren, 0,5 und 0,3 Proc. NO^5 enthalten, ergaben die Zwiebeln nur 0,084 Proc., dieselbe Menge, die ursprünglich in ihnen enthalten war.

Die Erbsen dagegen sind im Stande, sowohl Ammoniak, als auch Salpetersäure im Verlauf ihrer Entwickelung aufzunehmen und zwar mehr, als zu ihrem Gedeihen nöthig. Bei allen Versuchen ergiebt sich, dass, je grösser die Menge des vorhandenen Ammoniaks und der Salpetersäure ist, um so schlechter das Wachsthum der Pflanzen erscheint und um so geringer der Ernteertrag an vollständig ausgebildeten keimungsfähigen Samen ist.

Diejenigen, welche in mit salpetersauren Salzen gedüngten Torf gewachsen waren, hatten einen dreimal grösseren Ernteertrag geliefert, als die, in mit Ammoniaksalzen behandeltem Boden. Die Düngung mit den vereinigten Salzen hatte keinen grösseren Ertrag zur Folge, als diejenige mit nur Ammoniaksalzen.

Die mit salpetersauren Salzen gedüngten Erbsen und Zwiebeln enthielten Ammoniak, die mit Ammoniaksalzen behandelten Salpetersäure und zwar mehr, als die Vorigen. Es ist dies wohl ein Beweis, dass das Ammoniak in Salpetersäure übergeführt worden ist und dürfte nicht unwesentlich für die Knop'sche Ansicht sprechen.

Ueber das Gedeihen der Chinabäume in Ostindien.

Vor etwa sechs Jahren machte die englische Regierung den dankenswerthen Versuch, eine Species des Cinchona-Baumes, der die Chinarinde und das Chinin liefert, von Bolivia nach Indien zu verpflanzen. Wir erfahren nun aus dem „Friend of India“ vom 18. December v. J., dass kürzlich ein Bericht über das Gedeihen dieser Pflanzungen in Ceylon veröffentlicht wurde, welcher den Versuch als vollkommen gelungen hinstellt. Die Pflanze hat sich gut acclimatisirt und soll an Gehalt die guten südamerikanischen Sorten noch übertreffen. Man kann Streifen der Rinde von dem lebenden Baume ablösen, ohne seinem Wachsthum zu schaden, wenn man in der richtigen Weise verfährt. Es wird erwartet, dass die rothe indische Rinde einen eben so hohen Preis erreichen wird, wie die Calisaya-Rinde von Bolivia, nämlich 4 Schilling das Pfund. Nach einer Schätzung ist die Zahl der Pflanzen in Ceylon 550,000 und in den Nilgherri-Bergen, auf der Westküste von Madras, beträgt sie 776,000. Da sich jetzt auch die Privatspeculation mit dem Anlegen solcher Pflanzungen beschäftigt, so hofft man auf eine reiche Ausbeute für die Zukunft und hat nicht mehr nöthig, mit Besorgniss der allmäligen Ausrottung der werthvollen Pflanze in Südamerika entgegen zu sehen. (*Bl. f. Hdl. u. Gew. 1866.*) *B.*

III. Monatsbericht.

Sal Ammoniacum boraciticum (Boracitsalmiak).

Diese angebliche chemische Verbindung ist von Becker in Mühlhausen bei Steinbeschwerden und Nierenkoliken sehr empfohlen worden, auch bei Blasenkatarrh (*s. Memorabilien, Lief. 12. 1864*). Er hält dieses Salz für ein Aequivalent des Präparats, welches van Helmont aus dem Ludus (Spielstein) bereitete. Da Becker so vorzügliche Heilerfolge damit erzielte, so dürfte der Boracitsalmiak Beachtung finden und bald zu einem pharmaceutischen Gegenstande werden. Nach Becker's Forschung ist der *Ludus* des Paracelsus nichts anderes als Boracit gewesen und er findet die Beschreibung, welche Helmont von der Zubereitung des *Ludus* giebt, bestätigt, wenn man borsaure Magnesia mit Chlorammonium behandelt. Becker sagt: Da in dem Geheimmittel der Boracit das Wesentliche, aber das geheime Auflösungsmittel (Alkahest) nicht bekannt ist, so unternahm Gräger Versuche, um auf andere Weise die Auflösung zu bewirken. Er stellte dann künstlich borsaure Magnesia dar. Wenn man Auflösungen von Borax und schwefelsaurer Magnesia zusammen zum Kochen erhitzt, so schlägt sich ein weisses Pulver nieder, welches wasserhaltige borsaure Magnesia ist, und aus 33,18 Magnesia, 18,67 Borsäure und 48,15 Wasser besteht. Dieses Salz löst sich in 50 Th. kalten Wassers auf. Wird diese Lösung gekocht, so trübt sie sich und es fällt borsaure Magnesia nieder. Leichter erfolgt die Auflösung bei einem Zusatz von Salmiak, wobei sich fortwährend Ammoniak entwickelt. Beim Verdunsten krystallisirt daraus allmälig ein Salz in unbestimmter Form. Wird dieses Salz in kaltem Wasser gelöst, so trübt sich die Flüssigkeit im ersten Augenblick, aber dann erfolgt auch sofort die Lösung. Beim Erhitzen fällt daraus keine borsaure Magnesia nieder. Das Salz hat folgende Zusammensetzung:

32,89	Borsäure
40,11	Chlor (wohl Chlorwasserstoff? H.)
14,29	Ammoniak
2,61	Talkerde
10,10	Wasser
100,00.	

Nach Hager würde sich die Darstellung des Becker-schen *Sal Ammoniacum boraciticum* auf die Mischung von circa 50 Th. Salmiak, 60 Th. krystallisirte Borsäure und 10 Th. krystallisirte Chlormagnesium, Auflösung der Mischung und Eindampfen derselben zur Trockne reduciren lassen.

Die Wirkung des Mittels beruht in der Borsäure, welche keine Veränderung im menschlichen Körper auf den Secretionswegen erleidet und daher zersetzend auf harnsaure und phosphorsaure Salze wirken kann. Die Borsäure hat bis jetzt eine hierher zielende Anwendung nicht gefunden, dagegen ist der Borax in früherer Zeit von Wetzler und Wurzer als ein kräftiges, Harnsteine auflösendes Mittel empfohlen worden, was man später vergessen zu haben scheint. (*Pharmac. Centralh. 10. 1855.*)

B.

Trennung des Cers von Lanthan und Didym.

O. Popp giebt hierzu folgendes Verfahren an Man versetzt die neutrale Lösung der drei Ceritoxyde mit essigsaurem Natron und leitet bis zum Ueberschuss Chlor hinein. Dann erhitzt man die Flüssigkeit, die nun eine gelbe Farbe angenommen hat, zum Kochen und erhält sie einige Zeit darin, wodurch alles Cer, frei von Lanthan und Didym, als hellgelber Niederschlag ausgeschieden wird. Dieser wird noch siedendheiss auf einem Wasserbadtrichter schnell abfiltrirt und mit kochendem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat darf nur eine reine Didymfarbe zeigen und muss beim Erhitzen keine Trübung geben, in welchem Falle noch Cer zurückgeblieben sein würde. — Dies Verfahren kann auch dahin abgeändert werden, dass man die neutrale Lösung der Ceritoxyde mit einer genügenden Menge essigsauren Natrons und einem Ueberschuss von unterchlorigsaurem Natron vermischt und einige Zeit kocht.

Der erhaltene hellgelbe Niederschlag ist sehr hydratisch und trocknet unter starkem Schwinden auf dem Filter zu einer bräunlich-gelben, durchscheinenden Masse

ein, welche zerrieben ein hellgelbes Pulver giebt. Ihrer chemischen Natur nach dürfte die Verbindung als ein Cerhyperoxyd, CeO^2, zu betrachten sein. Sie wird von concentrirter Salzsäure unter starker Chlorentwickelung mit tief safrangelber Farbe, von concentrirter Salpeter- und Schwefelsäure mit rothgelber Farbe gelöst. Verdünnte Säuren scheinen in der Kälte nicht darauf zu wirken. Erhitzt verglimmt es zu einem tief braun gefärbten Oxyd.

Ceroxydul = CeO, wurde erhalten durch Erwärmen des Hyperoxyds mit Oxalsäure und Schwefelsäure, Fällen des gebildeten Ceroxydulsulfats mit Oxalsäure, Glühen des Oxalats und Erhitzen des Oxyduls im Wasserstoffstrom. Es stellte so ein rein weisses Pulver dar, welches an der Luft eine röthliche Farbe annahm.

Ceroxyd = Ce^2O^3, wurde gewonnen durch Lösen des Hyperoxyds in erwärmter concentrirter Salpetersäure und Fällen der Lösung mit Ammoniak. Das entstandene Oxydhydrat besitzt in der Flüssigkeit suspendirt eine hellfleischrothe, nach dem Absetzen eine schmutzig violettrothe Farbe. Geglüht und zerrieben giebt es ein braunrothes Pulver. Das Oxyd ist dadurch ausgezeichnet, dass es von den stärksten Säuren nicht angegriffen wird, nur durch längeres Digeriren mit concentrirter Schwefelsäure wird es allmälig in dunkel ockergelbes wasserfreies Oxyd übergeführt und löst sich dann bei vorsichtigem Zusatz von Wasser vollständig mit goldgelber Farbe. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXXI. 359—362.*) *G.*

Statistische Uebersicht der mineralischen Schätze des britischen Bergbaues.

Ein Archivar des Londoner geologischen Museums, Hr. Robert Hunt, ist mit einer Aufgabe betraut, welche sowohl vom mineralogischen als vom industriellen Gesichtspuncte aus Beachtung verdient. Es ist die jährliche Ausarbeitung einer statistischen Uebersicht der mineralischen Schätze, welche der britische Bergbau aus dem Innern der Erde an die Oberfläche fördert. Bei weitem den ersten Rang nimmt in dieser Zusammenstellung, die jetzt bis zum Ende des Jahres 1864 durchgeführt ist, wie von jeher die Kohlenproduction ein, welche einen Werth von 23,197,968 Lstrl., fast zwei Drittel des Gesammtergebnisses der britischen Bergwerks-

Industrie jenes Jahres (39,979,837 Lstrl.) repräsentirt. Während vor zehn Jahren nur 2397 Kohlenminen im Betriebe waren, zählte man deren im Jahre 1864 schon 3268; ihre Ausbeute belief sich auf 92,787,873 Tonnen, ein Resultat, zu dem der District Durham und Northumberland $23^1/_4$, Schottland $12^1/_2$, der District Lancashire und der District Staffordshire-Worcestershire je $11^1/_2$, Südwales und Monmouthshire nahezu 11 und Yorkshire $8^3/_4$ Millionen Tonnen beisteuerten. Der Export nach ausländischen Häfen betrug 8,800,420 Tonnen, um 525,208 Tonnen mehr als im Jahre 1863. Den Kohlen folgt an nächster Stelle *Eisen*; die 10,064,890 Tonnen Erz, welche aus britischen Schachten gefördert wurden, verwandelten die 612 Hochöfen in 4,767,951 Tonnen Roheisen, wovon auf England 2,620,472, auf Wales 988,729, auf Schottland 1,158,750 Tonnen kamen. 469,951 Tonnen des gewonnen Roheisens gingen ausser Land; der grosse Rest fand seinen Weg in 127 Eisenhütten, um dort in 6267 Puddelöfen und 718 Walzwerken weitere Metamorphosen durchzumachen. Die *Kupferproduction* concentrirt sich in die 192 Minen des südwestlichen Englands, während die übrigen Theile des Vereinigten Königreichs deren nur 30 aufzuweisen haben; sie belief sich auf 214,604 Tonnen Erz, die 13,302 Tonnen des reinen Metalls lieferten, vermag aber den Bedarf des Landes nicht zu decken. Man ersieht aus der Einfuhr 67,283 Tonnen Kupfererz, 26,018 Tonnen Kupferkönig, 10,015 Tonnen Saukupfer und 14,924 Tonnen Kupferbarren. Aus den *Bleibergwerken* wurden 94,433 Tonnen Erz, meist Bleiglanz, zu Tage gefördert, welche 91,283 Tonnen des reinen Metalls und dazu 641,088 Unzen *Silber* ergaben. Von *Eisenkies*, dem wegen seines *Schwefelgehalts* von den *Schwefelsäure- und Sodafabriken* gesuchten Erze, betrug die Production 94,458 Tonnen. Obwohl seit zwei Jahrtausenden von Menschenhand ausgebeutet, scheint der Reichthum der Minen von Cornwall und Devonshire, des einzigen *Zinndistricts* der britischen Inseln, nichts weniger als zur Neige gehen zu wollen. Das vorige Jahr hatte ein besseres Ergebniss als irgend eins seiner Vorgänger; es wurden 15,211 Tonnen Zinnerz aus der grossen Tiefe der Minen gehoben und daraus 10,108 Tonnen reines Zinn gewonnen. Der Marktertrag blieb jedoch um 38,000 Lstrl. hinter dem des Jahres 1863 (nämlich 964,000 Lstrl.) zurück, da die Preise dieses Metalls bedeutend gesunken waren; für die Jahre 1859

und 1864 beträgt der Preisunterschied 14 Lstrl. pr. Tonne. Die 15,047 Tonnen Zinkerz, meist Zinksulfid, welche im Jahre 1864 gewonnen wurden, gaben 4040 Tonnen Zink. Wir übergehen die einzelne Aufzählung der geringen Quantitäten Braunstein, Wolfram, Arsenik, Baryt, und erwähnen nur noch das edelste der Metalle, welches von fünf Walisischen Minen in Merionethsire geliefert wird; 2887 Unzen Gold, im Werthe von 9,991 Lstrl., wurden aus 2336 Tonnen goldhaltigen Quarzes geschieden. Der Gesammtwerth der aus den Erzen gewonnenen reinen Metalle aller Art summirt sich auf 15,281,869 Lstrl.; fügen wir hinzu 1,500,000 Lstrl. als den Werth der ausser den Kohlen producirten erdigen Mineralien und 23,197,968 Lstrl. für die Kohlenausbeute, so erhalten wir die oben genannte Summe von 39,979,837 Lstrl., als die Vertreterin der im Jahre 1864 an die Oberfläche geförderten mineralischen Schätze des Vereinigten Königreiches. (*Magd. Ztg. 1865.*) *B.*

Ein vorhomerischer Fall von zwei Meteoreisenmassen bei Troja.

Darüber äussert sich W. Haidinger: Was wir als Ergebniss der Aufmerksamkeit W. H. Miller's für classische Studien und für die Interessen der Meteoritenforschung in denselben ansetzen dürfen, ist, glaube ich, Folgendes:

1) Ein Fall von zwei Meteoreisenmassen war zur Zeit Homer's — nach den mancherlei Ansichten zwischen 1105 und 850 vor unserer Zeitrechnung — allgemein bekannt. Er war wohl auch damals schon uralt, weil ihn der Dichter zu einem poëtischen Bilde aus fabelhafter Zeit, lange vor dem trojanischen Kriege, dessen Schluss durch die Eroberung und Zerstörung der Stadt Troja man in die Jahre 1184 oder 1127 vor unserer Zeitrechnung setzt, mit einigem Grunde benutzen konnte. Auch Heyne führt diese Stelle auf uralte Mythen zurück.

2) Diese Meteoreisenmassen wurden bis in die erste Zeit des zweiten Jahrtausends unserer Zeitrechnung gezeigt und von vielen ihr Ursprung aus einem Falle aus der Luft angenommen.

3) Die zwei homerischen, von Miller wieder der Aufmerksamkeit gewürdigten Verse sind gewiss so alt, als die übrigen begleitenden Theile der Ilias durch den inneren Zusammenhang mit dem Ganzen.

4) Der Umstand, dass die Verse nicht für echt gehalten wurden, beruhte auf dem Zweifel an dem Ungewöhnlichen und Wunderbaren von Meteoritenfällen, der sich bis in die neuesten Zeiten erhielt, bis endlich die Literatur der Chroniken, der einzelnen Quellen, Bäche und Flüsse derselben, sich in das Meer der Weltliteratur ergossen hatte und in dieser endlich die Wahrheit Siegerin blieb.

Es ist gewiss nicht überflüssig, die betreffende Stelle der Ilias herzusetzen. Here hatte, mit Aphroditens Gürtel geschmückt, den Zeus auf dem Ida eingeschläfert, die Danaer waren im Vortheil, die Troer flohen. Nun erwacht Zeus:

„Denkst du nicht, wie du hoch herschwebtest und an die Füss' ich
Zween Ambosse gehängt und ein Band um die Hände geschürzet
Golden und unzerbrechlich? Aus Aetherglanz und Gewölk her
Schwebtest du; ringsum traurten die Ewigen durch den Olympos.
Doch nicht wagte zu lösen ein Nahender: wen ich erhaschte,
Schleudert ich mächtig gefasst von der Schwell' ab, dass er hinunter
Fuhr' zu der Erd' ohmächtig; auch so verliess mir den Geist nicht
Endlos tobender Schmerz um den göttergleichen Herakles,
Den mit dem Boreas du, des Orkans Göttinnen erregend,
Sendetest durch Einöden des Meers, arglistigen Herzens,
Und ihn endlich in Kos volkblühende Insel verschlugest;
Doch ihn führt' ich von dannen zurück und bracht' ihn in Argos
Rosse nährendes Land nach mancherlei Kämpfen des Elends.
Dann dir erst löst' ich die Füsse, die Klumpen aber nach Troja
Warf ich hinab, noch spätern Geschlechtern die That zu verkünden.
Dessen erinner' ich dich, dass hinfort du entsagest dem Truge."
u. s. w.

Kaum darf man annehmen, dass Homer ein solches Bild, das Schweben in Aether und Wolken, erdacht hätte, wäre ihm nicht der Fall der beiden Eisenmassen (der „Ambosse von oben", vom Himmel herabgefallen) bekannt gewesen, an welche er seine Darstellung anschliessen konnte, wie denn die Angaben von Gegenständen, die vom Himmel fielen, sich vielfach in den ältesten Mythen finden. (*Wien. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wiss. Math.-naturw. Cl. L. Bd. 3. u. 4. Heft. II. Abth. S. 288—295.*)

H. Ludwig.

Meteoriten von Taltal in Chile.

Nach J. Domeyko finden sich ausser den bekannten Meteoreisenmassen aus der Wüste Atacama in der

Nähe von Imilac mehr als einen Grad südlich von diesem Orte noch grosse Mengen von Meteorsteinen. Sie kommen am reichlichsten 10 Meilen südwestlich von den Silberminen de la Isla, nahe bei den Kupferminen von Taltal vor und sind dort ohne Ordnung und bestimmte Richtung auf dem Boden der Hochebene verbreitet. Die grössten liegen nicht tief in der Erde und man könnte leicht 20 Ctr. davon sammeln. Im unzerbrochenen Zustande haben sie eine unregelmässige Form. Ihre Oberfläche ist ungleich, rauh; im Innern sind sie nie porös oder hohl, wie die Meteoriten von Imilac, sie sind auch nicht mit der gewöhnlichen schwarzen Kruste der Meteoriten bedeckt. Die Dichte der unveränderten Meteorsteine ist, 5,64 bei 14° C., ein durch Oxydation und Hydratbildung verändertes Stück hatte nur 4,10 spec. Gew.

Die unveränderten Meteoriten enthalten drei verschiedene Gemengtheile.

1) Eine hämmerbare metallische Substanz, die aus 88,6 Eisen und 16,4 Nickel, Spuren von Kalk (kaum 0,2 Proc.) und zweifelhaften Spuren von Phosphor besteht. (Bunsen fand in den Meteoriten von Imilac: 88,01 Fe, 10,25 Ni, 0,70 Co, geringe Mengen von Mg, Na, Ca, P; Field fand: 87,80 Fe, 11,88 Ni, 0,30 P.

Diese Substanz bildet unregelmässige Körper von sehr verschiedener Grösse, die in der ganzen Masse des Meteoriten vertheilt sind.

2) Eine kieselhaltige glasige Substanz, die lebhaft glänzende Blätter oder unregelmässige dünne kleine Anhäufungen bildet. Sie ist in Säuren löslich und enthält ausser sehr wenig Kalk und Thonerde, Kieselsäure, Eisenoxydul und Magnesia in den Verhältnissen wie sie im Peridot vorkommen, ist aber reicher an Eisen als der Olivin der Meteoriten von Imilac, in welchen sich nach Schmidt $FeO : MgO = 1 : 2$ verhält.

3) Eine aschgraue Masse von steinartigem Ansehen und körnigem Bruch, der stellenweise schwachen Harzglanz zeigt. Aus dem Pulver derselben zieht der Magnet bis 18 Proc. eines Metallpulvers aus, das aus oxydulirtem und metallischem (vielleicht kohlehaltigem) Eisen besteht. Ausserdem enthält das Pulver aber noch eine Verbindung von Eisen und Schwefel, die nicht magnetisch ist und nach der Analyse aus Einfach-Schwefeleisen besteht.

Die Zusammensetzung der ganzen Steinmasse, welche sich keiner bekannten Formel anschliesst, ist folgende:

Kieselsäure	43,22
Thonerde	8,60
Eisenoxydul.......	26,52
Magnesia	6,60
Kalk.............	4,27
Natron	0,40
Schwefel 4,34 } Eisen 7,50 }	11,84
	100,45.

Die sämmtlichen chemischen Eigenschaften des Meteoriten und sein verhältnissmässig hohes specifisches Gewicht zeigen nur mit einem der bisher bekannten Meteoriten Aehnlichkeit; es ist dies der 1843 zu Bishopsville in Süd-Carolina gefundene Chladnit, der ebenfalls nickelhaltiges Eisen, Peridot und Schepardit mit einem Thonerde-Silicat vereinigt enthält.

Der Chladnit enthält ausserdem magnetischen Pyrit, der Meteorit von Taltal enthält dagegen Schwefeleisen neben einer andern magnetischen Eisenverbindung. (*Compt. rend. 58. — Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 95. I.*) *B.*

Schorlamit vom Kaiserstuhl.

A. Claus hat ein in der Nähe von Oberschaffhausen am Kaiserstuhl im Phonolith vorkommendes Mineral der Analyse unterworfen und dasselbe als identisch mit dem Schlorlamit, der bisher nur im Ozarkgebirge in Arkanses gefunden ist, erkannt. Hiermit ist auch in Deutschland für den Schorlamit ein Fundort nachgewiesen. Die Analyse führte zu folgendem Resultate:

Kieselsäure	29,55
Titansäure	21,18
Eisenoxydul.......	18,08
Kalk.............	25,13
Magnesia.........	1,22
Kali und Natron. .	4,22
	99,38.

(*Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXIX. 213—215.*) *G.*

Beobachtungen über die Oxydationsstufen des Eisens und deren Verbindung mit Kieselsäure in den sauren Silicaten.

Diese wurden angestellt am sogenannten jüngeren Porphyr des Mühlberges bei Schmärtz unweit Halle a. d.

Saale, von H. Laspeyres. Nach demselben enthält die dunkelgraugrüne Grundmasse dieses Porphyrs: 3,057 Proc. Eisenoxydul neben geringen Spuren von Eisenoxyd. Dieses Oxydul muss, da es nicht frei im Gesteine sein kann, an Kieselsäure gebunden sein. Bei den Wassergehaltbestimmungen durch den Glühverlust in offenen Gefässen, welche man mit solchen Silicaten anstellte, die das Eisen als Oxydul enthalten, glaubte man bisher, dass nur eine geringe Menge Oxydul sich oxydire, so dass durch die Sauerstoffaufnahme die Richtigkeit der Glühverlustbestimmung nicht beeinträchtigt werde. Indess überzeugte sich Laspeyres durch zwei Parallelversuche, in welchem einmal das Wasser durch den Verlust, das andere Mal durch Aufsaugen in einem Calciumrohre bestimmt wurde, dass auf diese Weise beträchtliche Fehler entstehen können. Der Glühverlust von 1,865 bei 100⁰ getrocknetem Gesteinpulver betrug im Mittel 0,011 Grm. Dagegen ergab dieselbe Menge 1,865 Grm. bei der directen Wasserbestimmung eine Gewichtszunahme des Calciumrohres um 0,0195 Grm. Zieht man beide Bestimmungen von einander ab, so erhält man 0,0085 offenbar als Gewicht des während des Glühversuchs aufgenommenen Sauerstoffs. Diese Annahme wurde durch das Aussehen des Gesteins bestätigt, das bei der qualitativen Analyse keine Spur von Oxydul, sondern nur Oxyd entdecken liess. Dieses Eisenoxyd ist nicht mehr an Kieselsäure gebunden, sondern durch das oxydirende Glühen von dieser frei geworden. Glüht man nämlich das rothe Gesteinpulver zwischen Chlorcalciumröhren in einem Strome trocknen Wasserstoffs, so wird das Pulver nicht nur wieder graugrün, sondern viel dunkler als das ursprüngliche Pulver; in dem zweiten Calciumrohre wird Wasser aufgenommen und das Glühproduct entwickelt mit Salzsäure Wasserstoff. Durch das Reductionsschmelzen ist daher das Eisenoxyd nicht bloss zu Oxydul, sondern zu Metall reducirt worden, was nur bei freiem Oxyd, nicht bei kieselsaurem stattfinden kann. Indess liess sich bei dem einen Versuche, den Laspeyres anstellte, eine vollständige Reduction alles Eisenoxyds nicht nachweisen. Gesetzt jedoch, wiederholte Versuche hätten dargethan, dass durch Glühen im Wasserstoffstrome unter gewissen Bedingungen alles Oxyd zu Metall reducirt werden könnte, so liesse sich in Verbindung mit der Thatsache, dass kieselsaures Eisenoxydul beim Glühen im Sauerstoffstrome vollständig in Kieselsäure und Eisenoxyd zerlegt wird, ein Verfahren begründen, selbst in einem durch Salzsäure unaufschliessbaren Sili-

catgesteine die Oxydationsstufen des Eisens genau zu bestimmen. Man hätte einfach nur in einem Versuche die Menge des beim Glühen aufgenommenen Sauerstoffs zu bestimmen, und sodann durch einen zweiten Glühversuch im Wasserstrome aus dem gebildeten Wasser die Gesammtmenge des Eisens zu berechnen, um die für obige Fragen nothwendigen Daten festzustellen. Diese Methode auszuarbeiten, überlässt wegen Mangels an Zeit Laspeyres den Versuchen Anderer. (*Journ. f. prakt. Chem. 1865. Bd. 94.*) *B.*

Ueber die genaue Bestimmung des Eisenoxyduls in Silicaten.

Mitscherlich hat die zur Bestimmung des Eisenoxyduls mittelst übermangansauren Kalis bei Silicaten gebräuchliche Methode dahin modificirt, dass er die durch Erhitzen mit Salzsäure nicht hinreichend zersetzbaren Mineralien direct mit bis zu einem gewissen Grade verdünnter Schwefelsäure in einer zugeschmolzenen Glasröhre bei 220° bis 240° erhitzt und dadurch aufschliesst, während man sonst die Mineralien mit Borax schmolz und dann die Schmelze in Salzsäure löste. Bei Anwendung dieser Modification hat Mitscherlich in vielen Fällen einen höheren Eisenoxydulgehalt gefunden als andere Analytiker. Um zu unterscheiden, ob in der Methode die Ursache dieser Abweichungen zu suchen sei, hat Th. Scherer nach der von ihm selbst früher benutzten Aufschiessungsmethode Eisenoxydulbestimmungen vorgenommen, welche auch Mitscherlich benutzt hat; er überzeugte sich jedoch bald, dass, obwohl die Mineralien von gleicher Fundstätte waren, doch hierbei Umstände in Frage kommen, welche jeden genauen Vergleich verhindern. Diese sind: Schwankungen der relativen Gewichtsmengen des Eisenoxyduls und der damit isomorphen Basen; verschiedene Zustände der Frische in den betreffenden Exemplaren; verschiedener Genauigkeitsgrad der beiden Methoden; mehr oder weniger rationelle und sorgfältige Art, auf welche die Methoden ausgeführt und gehandhabt werden. Es musste demnach zur Entscheidung der Frage ein anderer Weg eingeschlagen werden, bei welchem alle unbekannten Grössen zufälliger Mitwirkung eliminirt waren. Zu diesem Zwecke wurde von einem Krystalle des schwarzen Glimmers aus der Breviger Gegend, welcher sich besonders dazu eignet, 23 Grm. auf

verschiedene Weise aufgeschlossen. Die Aufschliessungen geschahen: 1) durch Salzsäure, 2) durch verdünnte Schwefelsäure, 3) durch Zusammenschmelzen mit Borax in einer Kohlensäureatmosphäre und Auflösen der geschmolzenen Masse in Salzsäure, 4) durch solches Zusammenschmelzen, aber Auflösen der geschmolzenen Masse in verdünnter Schwefelsäure und endlich 5) durch Salzsäure bei absichtlicher Vernachlässigung einiger Vorsichtsmassregeln, namentlich des vollkommenen Luftabschlusses während aller Operationen. Die auf diese verschiedenen Arten erhaltenen und in gleichem Verdünnungszustande befindlichen Lösungen ($1^1/_2$ Unze Säure und $9^1/_2$ Unze Wasser) wurden dann bei gleicher Temperatur (regulirt durch ein fliessendes Brunnenwasser), kurz überhaupt in jeder Beziehung auf möglichst gleiche Weise mit übermangansaurem Kali titrirt, dessen Titer mit Salzsäure sowohl als mit Schwefelsäure von der angegebenen Verdünnung übereinstimmend gefunden war. Unter solchen Umständen ergaben die Versuche, bei denen Scherer von seinem Assistenten unterstützt wurde, folgende Resultate:

Aufschliessungsmethode.	Gefundenes Eisenoxydul
1) Durch Salzsäure, erster Versuch	22,34 Proc.
„ „ zweiter Versuch.......	22,77 „
2) Durch Schwefelsäure....................	22,66 „
3) Durch Borax u. Salzsäure, erster Versuch . .	21,62 „
„ „ „ „ zweiter Versuch	22,46 „
4) Durch Borax und Schwefelsäure	22,52 „
5) Durch Salzsäure mit absichtlicher Vernachlässigung einiger Vorsichtsmassregeln . .	15,23 „

Hieraus ergiebt sich, dass die Aufschliessungsmethode mittelst Borax von keinem specifischen Fehler behaftet ist. (*Poggend. Annal. Bd. 124. — Chem. Centrbl. 1865. 19.*)

B.

Verbrennung des Eisens in comprimirtem Sauerstoffgas.

E. Frankland berichtet über folgenden Vorfall, der sich bei Benutzung eines Natterer'schen Apparates zur Compression von Sauerstoffgas ereignete.

Sauerstoffgas, aus reinem chlorsaurem Kali entwickelt, wurde in einem Gasometer aufgefangen und aus diesem mittelst eines biegsamen Saugerohrs in einen starken schmiedeeisernen Recipienten gepumpt. Als Sauerstoff bis zu etwa 25 Atmosphären Druck eingepumpt war,

erfolgte eine starke Explosion, worauf sich ein Sprühregen von glänzenden Funken zeigte. Der das Ventil enthaltende Kopf der Pumpe war inwendig schwach angebrannt, das diesen Kopf mit dem Recipienten verbindende Stahlrohr war sehr heiss und offenbar in einem Zustande lebhafter Verbrennung gewesen, da es inwendig mit einer Schichte geschmolzenen Oxyds überzogen war; die innere Wandung des Recipienten war mit geschmolzenen Kügelchen von Eisenoxydoxydul überzogen.

Die Explosion war ohne Zweifel dadurch entstanden, dass vor dem Beginne des Einpumpens in den Pumpenstiefel reines Oel eingegossen war, welches bei dem höchsten Stande des Kolbens den sogenannten schädlichen Raum des Stiefels ausfüllen sollte. Dieses Oel hatte sich durch die bei der starken Compression entstehende Wärme entzündet und die Entzündung dem Eisen mitgetheilt. Frankland schlägt deshalb vor, nichtbrennbare Schmiermittel anzuwenden und empfiehlt als solches eine concentrirte Lösung weicher Seife in destillirtem Wasser. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXX. 359—363.*) *G.*

Empfindlichste Reaction auf Eisenoxydsalze.

Die kleinsten Spuren von Eisenoxydsalzen, die mittelst Rhodankalium auf gewöhnliche Weise nicht mehr genau angezeigt werden, können nach J. Natanson ausgezeichnet schön und deutlich nachgewiesen werden, wenn man nach Zusatz von Rhodankalium auf die, Eisenoxydsalze enthaltende, kaum oder gar nicht gefärbte Flüssigkeit etwas Aether giesst und schwach schüttelt. Der Aether löst die ganze Menge des gebildeten Eisenrhodanids auf und färbt sich dabei sehr schön rosenroth. (*Annal. der Chem. u. Pharm. CXXX. 246.*) *G.*

Stahl zu ätzen.

Weintraub in Offenbach ätzt mit Borsäure Eisen und Stahl, indem er auf der glattpolirten Oberfläche die gewünschten Zeichnungen mit einer starken Lösung von Borsäure macht und das Metall erhitzt, wodurch die Einwirkung der Borsäure stattfindet. Je nach der Höhe der Temperatur kann die Aetzung stärker oder schwächer bewirkt werden. (*Deutsche Illustr. Gewbeztg. 1865. No. 17. — Polyt. Centrbl. 1865. Lief. 12. S. 812.*) *Bkb.*

Ueber die beim Lösen des Roheisens in Salzsäure entstehenden Producte.

Dass das Eisen den Kohlenstoff in chemisch gebundenem und in mechanisch eingemengtem Zustande enthalte, ist längst bekannt. Ueber die Beschaffenheit des Kohlenwasserstoffs aber, der sich beim Auflösen des Eisens in verdünnten Säuren bildet, war man bisher noch im Unklaren. H. Hahn hat zur Lösung dieser Frage folgende Versuche veröffentlicht:

Eine Partie Gas, welche durch Lösen von Eisen in verdünnter Salzsäure entwickelt war, wurde zur Entfernung des HS und H^3P mit Kalilauge und Kupferoxydsalzlösung gewaschen und in Brom geleitet. Die erhaltene Flüssigkeit, durch Behandlung mit NaO, HO und CaCl gereinigt, ward der fractionirten Destillation unterworfen. Es stellte sich bei Beobachtung der Siedepuncte heraus, dass das Gasgemenge Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung $C^n H^n$ enthalten musste und zwar wurden

Aethylen...... = $C^4 H^4$
Propylen...... = $C^6 H^6$
Butylen....... = $C^8 H^8$
Amylen....... = $C^{10} H^{10}$ und
Caproylen..... = $C^{12} H^{12}$

als vorhanden nachgewiesen.

Ausser diesen gasförmigen und flüssigen, leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen entsteht noch ein flüssiger Kohlenwasserstoff, der sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit in den Vorlagen, durch welche die Gase zur Absorption des HS und H^3P geleitet werden, als fettartiger Ueberzug abscheidet. Man erhält denselben in grösserer Menge jedoch nur beim Auflösen bedeutender Quantitäten Eisen. Im reinen Zustande ist er farblos, leichter als Wasser, dünnflüssig, bei — 20^0 etwas dicker, doch noch nicht erstarrend, wird an der Luft bald gelb, kann jedoch durch Schütteln mit Schwefelsäure sofort wieder farblos erhalten werden. Der Geruch ist, besonders bei einigen Mengen und in der Wärme, höchst intensiv und unangenehm, an ätherische Pflanzenöle erinnernd, und ist er es zum Theil, der dem Wasserstoffe den so penetranten, betäubenden Geruch ertheilt; wenigstens ist der des ebenfalls nur in geringer Menge auftretenden HS und H^3P verschwindend dagegen. Bei der Untersuchung ergab er sich als ein Gemenge verschiedener Glieder der folgenden Reihe, dem selbst

noch solche mit einem höheren Atomcomplex beigemischt waren.

Oenanthylen	=	$C^{14}H^{14}$
Caprylen..........	=	$C^{16}H^{16}$
Nonylen..........	=	$C^{18}H^{18}$ (?)
Paramylen........	=	$C^{20}H^{20}$ (?)
Ceten............	=	$C^{32}H^{32}$.

Diese Kohlenwasserstoffe sind aber keinesweges die einzigen kohlenstoffhaltigen Producte, welche beim Lösen des Eisens auftreten. Das in den Vorlagen abgesetzte Oel verhält sich nämlich nicht wie die reinen Kohlenwasserstoffe C^nH^n. Es bräunt sich an der Luft und wird durch concentrirte Schwefelsäure wieder entfärbt; beim Destilliren bräunt sich der Retorteninhalt ebenfalls; der bei 300⁰ destillirende Theil ist dunkelgelb. Mit Chlor- und Bromwasser vermischt bildet es eine braune harzige Masse, löslich in Aether, wenig löslich in absolutem Alkohol; das mit Brom erhaltene Product riecht nach Campher; Jodwasser färbt das Oel roth und scheidet braune Flocken ab; durch Natronlauge lässt sich das Oel wieder ausziehen; rauchende Salpetersäure wirkt energisch darauf ein und färbt sich beim Erhitzen damit rothbraun. Der Verfasser glaubt hierin die den ätherischen Oelen $C^{20}H^{16}$ zukommenden Eigenschaften zu erkennen.

Wird der getrocknete Rückstand vom Lösen des Eisens in Säuren mit absolutem Alkohol oder Aether behandelt, so giebt er an diese eine stark gelbfärbende Masse ab, die beim Verdampfen als braunes Extract zurückbleibt, aus ihrer alkoholischen Lösung durch Wasser ausgefällt wird, sich in concentrirter SO^3 mit dunkelbrauner Farbe löst und in ätzenden Alkalien theilweise löslich ist. Wahrscheinlich ist dies ein durch Oxydation der ätherischen Oele entstandenes Harz; es ist die von Schaffhäutl als organische Ammoniakverbindung betrachtete Substanz.

Legt man hinter die Kalilösung und saure Kupferchloridlösung eine Flasche mit absolutem Alkohol, so trübt sich derselbe beim Vermischen mit Wasser, riecht nach Schwefelverbindungen und fällt Sublimatlösung weiss. Eine neutrale Kupferchloridlösung, statt des Alkohols vorgelegt, wurde hellgrün gefärbt, eine Sublimatlösung weiss, in dem Niederschlag waren 1,51 Proc. S, 13,08 Hg, 3,22 C und 0,80 H enthalten. (*Annalen der Chem. und Pharm. CXXIX. 57—71.*) *G.*

Ueber die Zerstörung der Hölzer an der Atmosphäre hat Julius Wiesner Beobachtungen und Versuche angestellt und die zum Abschluss gebrachten Theile seiner Untersuchungen, betreffend drei wahrhaft typische Arten der Zerstörung reifer Hölzer, die er mit den Namen „Grauwerden“, „Bräunung“ und „staubige Verwesung (staubige Vermoderung)“ der Hölzer belegte, veröffentlicht.

I. Das Grauwerden (die Vergrauung) des Holzes.

Es giebt eine grosse Menge von Hölzern, die von Laub- und Nadelbäumen herrühren, welche an trockenen Orten im Längsschnitte der Atmosphäre ausgesetzt, in Folge oftmaligen Wechsels von oberflächlicher Befeuchtung durch die atmosphärischen Niederschläge und Austrocknung eine graue Oberfläche annehmen. Diese licht- bis dunkelgraue Schicht des Holzes besteht aus Zellen, welche durch die atmosphärischen Niederschläge ausgelaugt und ihrer Infiltrationsproducte ganz oder zum grossen Theile beraubt wurden, so zwar, dass die zurückbleibenden Membranen bloss aus chemisch-reiner oder nahebei chemisch-reiner Cellulose bestehen. Durch die Volumsänderungen, welche die Zellen beim Feuchtwerden und bei der darauf folgenden Austrocknung erleiden, wird ein grosser Theil der Intercellularsubstanz mechanisch aus dem Holze entfernt, wobei dessen Zellen ganz oder zum Theil isolirt werden. Die vollständig isolirten Zellen fallen vom Holze, welches in Folge der Blosslegung von Zellen eine haarige, manchmal wollige Oberfläche angenommen hat, ab. Die Membranen der unvollständig isolirten Zellen wittern schichtweise — vornehmlich von innen nach aussen — ab, gleichzeitig werden die Reste der Zellenwände von bestimmten Puncten aus zerklüftet. Durch diese Klüfte (Tüpfelrisse) kommen die in der Atmosphäre allenthalben vorhandenen Sporen niederer vegetabilischer Organismen (Pilze, Flechten) ins Innere der Zellen. Die auf diese Weise demolirten Zellen des Holzes trennen sich nun nach und nach von dem Holzkörper los, entweder indem sie als solche herausfallen (beinahe alle Markstrahlenzellen, aber nur eine geringe Zahl von Holzzellen) oder indem sie zusammenbrechen. Dieses letztere geschieht gewöhnlich durch allzu starke oder ungleichmässige Abtragung der Zellwand, nicht selten auch unter Mitwirkung von Pilzmycelien, welche mit zunehmender Entwickelung die Zellreste zersprengen. An vielen Holzzellen vergrau-

ter Hölzer kann man bemerken, dass die an den Membranen sich anklammernden Pilze in Spiralgängen sich gleichsam in die Wand der Zelle zur Hälfte eingraben und nach ihrem Abfallen die Spuren ihrer Wege zurücklassen.

(H. Schacht, in seiner im 3. Bande der Pringsheimschen Jahrbücher erschienenen Abhandlung: über die Veränderung durch Pilze in abgestorbenen Pflanzenzellen belegt diese Spuren mit dem sehr passenden Namen „Pilzbahnen"). Bei allzu reichlicher Entwickelung von Pilzen dringen die Sporen und Mycelien derselben auch in noch unvergraute Zellen ein und rufen dann eine Zerstörungsart des sich hierbei schwärzenden Holzes hervor, welche mit der hier beschriebenen Art der Verwesung nichts gemein hat. Die Holzzellen sind mithin sowohl an Laub- als Nadelhölzern diejenigen Elementarorgane, welche der Atmosphäre bei der Vergrauung am längsten Trotz bieten. Wiesner untersuchte vollständig isolirte Holzzellen und Markstrahlzellen, erstere von einem vergrauten Weiden-, letztere von einem vergrauten Ahornholze (*Acer campestre*) herrührend, in welchen noch ganz unverletzte Stärkekörner vorhanden waren.

II. Die staubige Vermoderung des Holzes.

Der Hergang bei dieser Verwesung ist folgender: Die an der Atmosphäre liegenden Holzbalken bekommen beim Austrocknen in Folge unregelmässiger Zusammenziehung Längsrisse, die oft ziemlich tief in die Holzmasse eingreifen. In den auf diese Weise entstandenen, nahebei horizontal verlaufenden Spalten sammelt sich das Regenwasser an und bleibt hier in stunden-, oft tagelanger Berührung mit dem Holzkörper, der nun entweder bloss unter dem Einflusse des Wassers, oder was wahrscheinlicher ist, unter dem des Wassers, der Kohlensäure und des Ammoniaks jene chemische und physikalische Umgestaltung erfährt, in Folge deren das Holz beim Druck zwischen den Fingern zu Staub zerfällt. Bis jetzt beobachtete Wiesner dieselbe bloss an Nadelhölzern und zwar bei Weisstanne (*Abies pectinata*), Fichte (*Abies excelsior*), Kiefer (*Pinus sylvestris*) und Schwarzföhre (*Pinus austriaca*).

Das staubigvermoderte Holz hat eine graugelbe, ochergelbe, hellbraune bis schwarzbraune Farbe; das Pulver der schwarzbraun gewordenen Hölzer ist stets braun.

Alle mikroskopischen Untersuchungen von staubigvermoderten Hölzern ergaben, dass die histologischen Verhältnisse der Elementarorgane bei diesem Vermoderungsacte keine erheblichen Aenderungen erfahren hatten; die Membranen der Zellen zeigten keine Aenderung ihrer Structur und auch die Intercellularsubstanz hatte sich vollständig erhalten. Eines war in histologischer Beziehung unverkennbar, nämlich dass die Frühlingslagen des Holzes in der Regel viel schneller diesem Vermoderungsprocesse unterliegen, als die Spätlagen (Sommer- und Herbstlagen) desselben, so zwar, dass oft dünne Späne von Sommer- und Herbstholz in einer staubigen, bloss aus zerfallendem Frühlingsholze entstandenen Masse zu liegen kommen. Wiesner überzeugte sich, dass diese Zerstörungsart des Holzes weder durch vegetabilische noch durch animalische Organismen bedingt ist, ja dass nicht einmal, wie dies beim Vergrauen sehr häufig der Fall ist, solche Organismen als gewöhnliche Begleiter dieser Zerstörungsart auftraten. Die Veränderungen, die das Holz bei der staubigen Vermoderung erleidet, sind rein physikalischer und chemischer Natur. Die Hygroskopicität eines staubig vermoderten Holzes ist grösser, als die jenes unveränderten Holzes, von dem ersteres abstammt (z. B. lufttrockenes Fichtenholz, unverändert verliert 10,503 Proc. Wasser, lufttrockenes staubigvermodertes Fichtenholz desselben Balkens 12,124 Proc. Wasser bei 110° C.). Der Aschengehalt eines staubig vermoderten Holzes ist relativ grösser, als der des unveränderten Holzes (unverändertes Fichtenholz 0,269 Proc. Asche, in den ersten Stadien der staubigen Vermoderung begriffenen 0,554 Proc., vollständig vermoderten 2,568 Proc. Asche). Die Dichte staubig vermoderter Hölzer ist um ein Bedeutendes geringer als die des unveränderten Holzes (z. B. wie 0,295 bis 0,302 : 0,457).

Die chemischen Veränderungen, welche bei der staubigen Vermoderung auftreten, bestehen darin, dass die Zellmembranen sich nach und nach in Huminkörper umsetzen. Ulminsäure, Geïnsäure sind darin nachweisbar, aber weder Quellsäure noch Quellsatzsäure.

Die staubige Verwesung lässt sich durch Ausfüllung der an den Holzbalken entstehenden nach oben offenen Spalten mit einem schmelzenden Harze (Terpenthinharz, Pech) oder einem ähnlichen Körper hintanhalten.

III. Die Bräunung der Hölzer.

Sie findet an Nadelhölzern (Föhren, Fichten, Tannen) statt. Das Holz wird oberflächlich rothbraun bis tiefbraun. Diese Bräunung ist eine Zerstörungsart solcher Hölzer, welche sich in einer vorwiegend feuchten Atmosphäre befinden, oder überhaupt reichlich befeuchtet werden. Sie kommt sowohl in waldreichen Gebirgsgegenden, als auch in ausgedehnten Auen der Niederungen vor. Die chemischen Umwandlungen bei der Bräunung bestehen in einer Umsetzung der Cellulose der Zellmembranen in Huminkörper, wodurch die Wände der Holzzellen bei Betrachtung unter dem Mikroskop eine gelbe bis lichtbraune Farbe erhalten. Die Umsetzung der Zellmembranen in Huminkörper schreitet vornehmlich von aussen nach innen vor. An Wasser geben solche Hölzer Quellsäure ab, an alkalische Flüssigkeit Ulminsäure und Geïnsäure; die darin unlöslichen Holzzellen geben mit concentrirter Schwefelsäure und Jod, mit Chlorzinkjodlösung und Kupferoxydammoniak die bekannten Zellstoffreactionen.

Die histologischen Veränderungen anlangend ist zu bemerken, dass aus den oberflächlichen Zellschichten die Intercellularsubstanz verschwunden ist. Die primären Membranen der Zellen werden zuerst zerstört und von hieraus schreitet die mechanische Zerstörung gegen die tertiäre Membran vor. Die Holzzellen fallen nicht nur der Dicke, sondern auch der Länge nach zertrümmert vom Holzkörper ab.

Bräunung und Vergrauung der Hölzer sind Zerstörungsarten, welche ihrem Wesen nach einzig und allein durch die atmosphärischen Wässer und Gase bedingt werden. Aber wie bei der Vergrauung so auch bei der Bräunung helfen die hinzukommenden Pilzsporen von innen her nach, das durch die Atmosphärilien von aussen angegriffene Holz zu zertrümmern. (*Wien. Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wissensch. Mathem.-naturw. Classe. Bd. XLIX. H. 1. Abth. II. S. 61—94.*)

H. Ludwig.

Surrogate für Ebenholz und Elfenbein

stellt man nach C. Chislain auf folgende Weise das. Zuvörderst wird aus Meeralgen durch dreistündiges Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure, Eintrocknen und Zermahlen ein feines Pulver dargestellt. Von diesem

Algenpulver werden 70 Th., 15 Th. in Wasser gelöster Leim und 15 Th. Theer zusammengemischt und erhitzt. Man erhält so eine plastische Masse, die sich leicht formen lässt, die sehr hart wird und eine gute Politur annimmt, was sie zum Ersatz des Ebenholzes geeignet macht. Um daraus künstliches Elfenbein darzustellen, erhitzt man es in Kalkwasser, lässt es dann längere Zeit in Berührung mit verdünnter Schwefelsäure und bleicht es endlich mit Chlor oder Chlorkalk, bis es vollständig weiss geworden ist. Man kann die Masse auch auf galvanischem Wege mit Metallen überziehen, doch ist hier erst, da sie schlecht leitet, ein Ueberzug von Graphit nöthig. (*Newt. Lond. Journ.* — *Journ. de Chim. méd.*) *B.*

Ueber die chemische Verschiedenheit der Stärkekörner.

C. W. Nägeli, welcher vorzugsweise die Verschiedenheit der Kartoffel- und Getreidestärke bespricht, kommt durch zahlreiche Versuche zu folgenden Resultaten:

1) Hinsichtlich des Gehaltes an Imbitionsflüssigkeit scheinen die Weizenkörner schon im unveränderten Zustande aus einer etwas weicheren Masse zu bestehen, als die Kartoffelstärkekörner, wie das ziemlich sicher aus dem verhältnissmässig geringeren Randschatten der ersteren hervorgeht. Salzsäure zieht in gleicher Zeit mehr Substanz aus dem Weizenstärkemehl, als aus dem Kartoffelstärkemehl.

2) Aus der eben festgestellten Thatsache, so wie aus den Beobachtungen, dass das Weizenstärkemehl nach gleicher Einwirkung der Salzsäure eine grössere Verwandtschaft zu Jod hat als Kartoffelstärkekörner, folgt ferner, dass die Weizenstärke mehr Granulose und weniger Cellulose enthält, als die Kartoffelstärke.

3) Die grössere Weichheit der Substanz und der grössere Reichthum an Granulose erklären aber nicht alle Differenzen, welche das Weizenstärkemehl gegenüber dem Kartoffelstärkemehl auszeichnen. Namentlich bleiben die beiden Thatsachen unerklärt, einerseits die mehr violette Färbung, welche die unveränderte Weizenstärke mit Jod und Wasser annimmt, und andererseits das leichtere Aufquellen des unveränderten Kartoffelstärkemehls in Säure und Alkalien, und das langsamere Aufquellen desselben in Kupferoxydammoniak.

Zur Lösung dieser Frage ist nur zweierlei möglich. Entweder haben die Granulose und Cellulose in der Kar-

toffel- und Weizenstärke die nämlichen Eigenschaften; dann muss die moleculare Anordnung der zwei Verbindungen in den beiden Stärkemehlarten verschieden sein; oder es weichen Granulose und Cellulose selber durch ungleiche chemische Eigenschaft von einander ab.

Die letztere Annahme bezeichnet Nägeli als unwahrscheinlich. Es ist bis jetzt vorausgesetzt worden, dass die Granulose und Cellulose zwei verschiedene chemische Verbindungen seien. Dies ist nun zwar nicht bewiesen und es wäre möglich, dass sie, so weit es sich um die Stärkekörner handelt, nur die extremen Glieder einer durch physikalische Einflüsse bedingten ununterbrochenen Formenreihe der nämlichen chemischen Verbindung darstellten.

Nägeli hält sich an die erste Annahme, obschon er glaubt, dass die Vorgänge auch auf dem zweiten Wege Erklärung finden können, weil sie sich mehr an die gangbare Vorstellung anschliesst. (*Sitz. Ber. d. Akad. d. Wiss. zu München. — Chem. Centrbl. 1865. 31.*) *B.*

Ein Beitrag zur Geschichte des Brodes;

von Carl Gustav Meyer.

„Gieb uns heute unser tägliches Brod"! ist der Ruf aller Völker der Christenheit im Gebete des Herrn, ein Beweis, dass das Brod als das erste und anerkannt beste Nahrungsmittel von Allen und Jedem begehrt wird, obwohl wilde, im eigentlichen Naturzustande sich befindliche Völker ohne Brod und ohne irgend ein Nahrungsmittel, das aus Mehl bereitet wird und dieses vertritt, bis heute noch leben und auch unsere Vorfahren bis in jene Tage gelebt, wo die Gesittung die endlose Bahn aufwärts betreten, die Menschen den rohen Naturzustand verlassen und das unstäte, heimatlose Leben mit festen Wohnsitzen vertauscht haben, in welchem Zeitpuncte auch der Bodenbau angefangen hat und die Erziehung geniessbarer Früchte ein Gegenstand der menschlichen Forschungen zur Befriedigung der Bedürfnisse geworden ist. Da erst lernte man den Werth der Getreidearten kennen, deren Körner eine gesunde und nahrhafte Speise und zugleich den alle bis dahin bekannten Nahrungsmittel überwiegenden Vortheil boten, dass diese sehr lange ohne Gefahr des Verderbens aufbewahrt werden können.

Im asiatischen Centrallande, in dieser nach den ältesten Ueberlieferungen eigentlichen Völkerwiege, dort müs-

sen wir auch die Heimath des Getreides suchen, und wie von hier aus alle Cultur ausgegangen ist, so wanderte auch von da der Bau der Brodfrüchte durch die Welt.

Roh mag man anfangs die Körner genossen, dann diese zunächst zwischen Steinen zermalmt und so mit Wasser gemischt oder gekocht sich ihrer als Nahrung bedient haben, welche suppenähnliche Speise später zum Brei eingedickt und weiter zum Teig geworden sein mag, der entweder an der Sonne gedörrt oder am Feuer geröstet, wohl auch auf heissen Steinen gebacken wurde — eine Verfahrungsart, deren sich die Aegypter noch zu Moses Zeiten bedienten.

Wie hoch man schon im grauesten Alterthum die Wohlthat des Getreidebaues und der Brodbereitung achtete, geht aus den Mythen der ältesten Völker hervor, da überall und bei allen nur Götter als die ersten Erfinder und Verbreiter des Brodes genannt werden, und der Cultus der Isis und Ceres, des Triptolemus und Evander gehörte zu der frühesten Götterverehrung.

Die Ureinwohner Italiens kannten noch kein „im Ofen gebackenes Brod“, sie assen eine Art Weizengrütze in Suppen- oder Breiform — *Alica* —; erst zu Numa's Zeiten zerquetschte man die Körner zwischen Steinen und röstete sie dann, welche Erfindung später auf das Zermalmen der Getreidekörner in Mörsern und Handmühlen und auf die Bereitung eines ungesäuerten Brodes daraus führte, eine Erfindung, die ihrer Zeit ein so hochwichtiges Ereigniss war, dass Numa ihr zu Ehren eine jährliche Festfeier anordnete.

Das erste gesäuerte, im Ofen gebackene Brod — Killastis — aus Gerste finden wir nach den ältesten Nachrichten der Juden in Aegypten; von da aus verpflanzte sich dieser Gebrauch nach Griechenland und wurde insbesondere von den Athenern weiter ausgebildet, bei welchen wir schon Weizenbrod — Αρτος — und Gerstebrod — Μαζα — in runder Form finden, welches aber gewöhnlich nur für einen Tag gebacken und Χοινιξ genannt wurde, doch kommt auch grösser gebackenes Brod unter der Benennung Αρτος τριχοινικος vor, so wie ein kuchenähnliches Gebäck, Αλφιτα, und ein Brodkuchen, Αρτολαγανα benannt, dem Oel, Wein, Milch und Pfeffer beigemischt und welches Gebäck in Athen unter der Bezeichnung „Alexandrinisches Brod“ bekannt war.

Wohl kannten die Griechen schon den Backofen, Ιπνος, bedienten sich aber zur Brodbereitung lieber der eiser-

nen Geschirre — κλιπανοι, κριβανοι —, daher zwei Gattungen Gebäcke: Κλιβανιτις αρτος und Εποδιτης αρτος unterschieden wurden. Bei den dem Bachus als Erfinder des Brodbackens zu Ehren gefeierten Dionysien wurden grosse Schaubrode in Procession herumgetragen.

Von Griechenland aus kam im Jahre 170 vor unsrer Zeitrechnung die Kenntniss des Brodbackens nach Italien und zur Zeit des Kaisers Augustus zählte man in Rom schon mehr als 300 öffentliche Backhäuser. Das hier erzeugte Brod wurde *panis* genannt, da man den Pan als ersten Erfinder des Brodbackens annahm. (?)

Nach den mancherlei Zuthaten und der Verschiedenheit des Mehls zerfiel das Brod in mehre Gattungen: man hatte weisses Brod, *panis siligineus,* schwarzes Brod für Arme und Sklaven, *panis plebejus,* im Ofen gebackenes, *panis furnaceus,* oder in Pfannen, *panis artopticius,* mittelst schneller Hitze erzeugtes, *panis spensticus,* lockeres und sehr leichtes, *panis aquaticus,* und endlich eine ganz eigne Brodgattung, *panis ostrearius,* welche man gewöhnlich nach Tische zu Austern ass; auch kannte man schon den Zwieback, das Schiffsbrod, *panis nauticus.*

Von den Römern lernten die Kunst des Brodbackens am ersten die Gallier, die dessen Bereitung nach Erfindung des Bieres durch Zuthat der Hefe im hohen Grade verbesserten. Das von den Galliern aus der Weizenart „Far" gebackene Brod war leicht und wohlschmeckend. Erst im Beginn des Mittelalters kam bei den Germanischen Völkern das Brod zum allgemeinen Gebrauch, während sie bis dahin einen Brei oder die zu einer zähen teigartigen Masse gär gesottene Mischung von Mehl mit Wasser oder Milch — Klösse — genossen.

Bis zum 16. Jahrhundert kannte in Schweden das gemeine Volk kein anderes Brod als die aus Wasser und Mehl gekneteten, lediglich gedarrten Kuchen. Die verschiedenen europäischen Nationen geniessen auch heute noch nicht einerlei Brod: der Franzose isst vorzugsweise Weizenbrod — *pain blanc* — in den Provinzen halbweisses — *pain bis blanc,* weniger Roggenbrod — *pain bis* —; der Engländer isst ausschliesslich Weizenbrod, während in den übrigen Ländern durchgehends nur Roggenbrod — mit Ausnahme von Südeuropa, wo Weizen- oder Maisbrod gebräuchlich ist — gegessen wird.

Die Brodbereitung ist dermalen fast überall eine und dieselbe. Ein gesundes gutes Brod erfordert natürlich gutes Mehl, dessen Farbe gelblich-weiss, dessen Geruch

rein und dessen Geschmack süsslich sein muss. Je trockener das Mehl, desto besser taugt es zur Brodbereitung. Ordnungsgemässe Gährung und gehöriges Ausbacken des Teiges sind weitere Erfordernisse.

Nur gesundes, d. h. gut ausgereiftes und trockenes Getreide kann ein gesundes, gutes Brodmehl liefern. Ungünstige Witterungsverhältnisse während der Ernte üben nachtheiligen Einfluss auf den Mehlgehalt, da sie die Entstehung einer abnormen Körnervegetation in den Aehren und übermächtiges Aufkommen der Gesundheit widriger Grasarten zwischen dem Getreide verursachen.

Insbesondere ist in dieser Beziehung auf das sog. „Mutterkorn" — *Secale cornutum* — zu achten, durch dessen Genuss Eingenommenheit des Kopfes, Schwindel, Abspannung der Nerven, Convulsionen und, wenn es häufig genossen wird, die fürchterlichsten Zufälle, ja sogar der Tod in Folge der daraus entstehenden Kriebelkrankheit — *Raphania* — *Ergotismus* — *Morbus cerealis* — herbeigeführt werden kann.

Ist dem Getreide im erhöhten Masse „Lolch" — Taumellolch — *Lolium temulentum* — beigemischt, so wird das daraus bereitete Brod schwärzer und von widerlich bitterem Geschmack. Folgen des Genusses sind: Gedankenschwäche, Trübung des Sehvermögens, Muskelabspannung, Zittern der Glieder, Schlafsucht und Erbrechen.

Mehl an dumpfigen Orten aufbewahrt, wird leicht milbig und geht in Gährung und Fäulniss über; das daraus bereitete Brod ist der Gesundheit eben so nachtheilig, als wenn der Teig nicht ausgegohren hat, das Brod nicht gehörig ausgebacken oder der dazu verwendete Sauerteig verdorben ist.

Aber auch absichtlich kann das Mehl, beziehungsweise das Brod, vom Bäcker verdorben, d. i. verfälscht werden, wenn dieser demselben bei theuern Kornpreisen ein schweres Gewicht durch Beimischung von Kalk, Knochenmehl, Holzasche oder andern dergleichen schädlichen Ingredienzen geben, mitunter auch ein feuchtes Mehl durch Beimischung von mancherlei Salzen verbessern will, wobei er sich gewöhnlich des Alauns bedient. Magen- und Verdauungsbeschwerden, Leberverstopfungen, Hämorrhoiden u. dergl. sind die gewöhnlichen Folgen des wiederholten Genusses solchen Brodes.

Manchmal, wiewohl glücklicher Weise seltener, wird das Mehl auch mit Bleiweiss versetzt, durch dessen

Beimischung das Brod weisser und schwerer wird. In England und Frankreich, wo durchaus Weizenbrod genossen wird, setzt man dem feuchten Mehle in schlechten Erntejahren Wismuthoxyd oder wohl gar Kupferoxyd zu, wodurch zwar das Brod gut aufgeht und leicht ausgebacken erscheint, dessen Genuss aber äusserst schädlich ist.

Zuweilen werden auch bei uns, um das Aufgehen und Ausbacken des aus schlechtem Mehl erzeugten Brodes zu erzwingen, Kohlensäure entwickelnde Stoffe, wie eine Kaliauflösung — Pottaschelauge — oder ein Abguss von Taubenmist angewendet, Beimischungen, die nicht nur äusserst ekelhaft, sondern auch im hohen Grade gesundheitswidrig sind.

Um aus längerer Zeit aufgeschüttetem Getreide den Kornwurm zu vertreiben, wird eine Benetzung des Haufens mit einem Gemisch von Wasser und Salzsäure empfohlen; wird das derart benetzte Korn vermahlen und verbacken, so kann dessen Genuss in Folge der eingesaugten arsenikhaltigen Mineralsäure lebensgefährlich werden.

In Zeiten, wo Misswachs, Theuerung oder andere missliche Verhältnisse dahin einwirken, dass das Getreide, beziehungsweise das Brod, nicht für die täglichen Bedürfnisse ausreicht, hat man den Mangel desselben durch Surrogate zu ersetzen versucht, zu welchen man Bohnen, Erbsen, Mais, Haidekorn, Kartoffeln, ja selbst Quecken und andere Wurzeln, Baumrinde u. a. m. vorgeschlagen und versucht hat, doch ersetzen alle diese Stoffe weder Roggen noch Weizen behufs Darstellung des Brodes. (*Illust. Landwirthsch. Ztg. 1865. — Bl. f. Hdl. u. Gew. 1865. 26.*) *B.*

Brod von ausgewachsenem Roggen.

Ausgewachsenes Getreide lässt sich bekanntlich nicht verbacken. Der Teig geht nicht, er fliesst vielmehr auseinander und das Brod stellt eine dichte, schmierige, klebrige Masse dar. Lehmann (Chemiker der Oberlausitzer landwirthschaftlichen Versuchsstation) hat, wie er in der Section für Naturwissenschaften und Technik (auf der Versammlung der deutschen Land- und Forstwirthe zu Braunschweig) mittheilte, nach vielfachen in dieser Beziehung mit ausgewachsenem Roggen angestellten Versuchen gefunden, dass, wenn man auf 2 Pfund

Brod 1 Loth Kochsalz giebt und dieses im Einteigwasser dem Brode zusetzt, die Verflüssigung des Klebers vollständig vermieden und in Folge dessen ein wohlaufgegangenes, gesundes und wohlschmeckendes Brod gewonnen werde. Lehmann wies Brod vor, welches von ihm aus ausgewachsenem Getreide und nach seiner Methode gebacken war. Es liess nichts zu wünschen übrig, weder in Beziehung auf den Geschmack, noch in Beziehung auf sein Aussehen; es war hoch aufgegangen, die Krume war schön, hell und locker. Das Brod unterschied sich in nichts von aus dem besten Roggenmehl dargestellten. Zu gleicher Zeit zeigte er Brod, welches aus demselben ausgewachsenen Roggen gebacken, aber nicht in der mitgetheilten Weise behandelt war. Es stellte eine auseinandergeflossene, schlüpfrige, schwarze, seifige, gänzlich ungeniessbare Masse dar. Diese Erfindung ist von unberechenbarem Werthe. Der naturforschenden Gesellschaft Isis zu Dresden wurde Bericht erstattet über Versuche, welche von der betreffenden Militärbehörde zu Dresden mit dem Lehmann'schen Backverfahren angestellt wurden. Zu je 3 Pfund in der Dresdener Garnisonsmühle aus ausgewachsenem Roggen genommenem Mehl wurden bei der Teigbereitung 2 Loth in Wasser gelöstes Kochsalz gemischt. Es wurde in Folge dessen ein wohlausgebackenes, gesundes, wohlschmeckendes Brod gewonnen, während dasselbe Mehl, wenn es in der angegebenen Weise nicht behandelt wurde, ein schwarzes, schliffiges, ungeniessbares Brod lieferte. Auch die Versuche, welche mit der Aufbewahrung des nach Lehmann's Verfahren dargestellten Brodes gemacht wurden, fielen sehr günstig aus; denn dieses Brod, welches drei Wochen hindurch in einem dumpfigen Raume gelegen hatte, war frei von Schimmel und völlig geniessbar. (*Magd. Presse. 1865. 157.*) *B.*

Ueber die Nachweisung des Mutterkorns im Roggenmehle.

Das nachstehende Verfahren von Jacoby, welches auch eine annähernde quantitative Bestimmung gestattet, gründet sich auf die bekannte Eigenschaft eines im Mutterkorn enthaltenen Farbstoffes, sich in verdünnter Schwefelsäure mit rosenrother Farbe aufzulösen. Um aber die Bildung eines Teiges zu verhüten, ist es von Nutzen, als Verdünnungsmittel statt Wasser, Weingeist anzuwen-

den. Reines, gepulvertes Mutterkorn, mit der zehnfachen Menge Weingeist übergossen, färbt denselben fast gar nicht; fügt man aber auf 10 Th. Weingeist 1 Th. verdünnte Schwefelsäure hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit schon in der Kälte intensiv roth, dass sie selbst noch bei starker Verdünnung deutlich rosenroth erscheint.

Reines, gepulvertes Roggenmehl färbt den schwefelsäurehaltigen Weingeist entweder gar nicht oder nur schwach gelblich.

Hat man nun eine Mehlsorte auf Mutterkorn zu prüfen, so verfährt man folgendermassen: Man stellt sich aus ausgelesenen Roggenkörnern ein reines Mehl her, bereitet mit diesem Mischungen, die $^1/_4$, $^1/_2$, 1, $1^1/_2$, 2 Procent Mutterkorn enthalten und beginnt die Untersuchung damit, dass man reines Mehl, die bereiteten Mischungen und das zu prüfende Mehl, von jeder Sorte eine gleiche Quantität, z. B. 10 Gr., zwei Mal mit 30 Gr. starkem Weingeist kochend auszieht, heiss colirt, die so von Fett, Harz etc. befreiten Mehlproben in gleich weite Probecylinder bringt, in jeden Cylinder etwa 10 Gr. reinen Weingeist giesst, tüchtig durchschüttelt und absetzen lässt, um sich zu überzeugen, ob der überstehende Weingeist vollkommen farblos ist, d. h. ob die Mehlproben ordentlich ausgekocht sind. Ist dies der Fall, so lässt man in jedes Glas 10 — 20 Tropfen verdünnte Schwefelsäure fallen, schüttelt tüchtig durch und lässt absetzen. Man wird nun bemerken, dass die Flüssigkeit über dem reinen Mehle fast farblos oder gelblich, durchaus nicht röthlich erscheint, während sie in den absichtlich verunreinigten Proben eine deutliche rosenrothe Färbung besitzt, deren Intensität mit der Menge des beigemengten Mutterkorns zunimmt. Wenn man nun die Farbe der Flüssigkeit, welche über dem zu prüfenden Mehle steht, mit den Färbungen der Flüssigkeiten, welche über den Mehlproben von bekanntem Mutterkorngehalt stehen, vergleicht, so kann man leicht eine Beimengung von Mutterkorn und ungefähr die Menge derselben bestimmen. Da alle Proben gleich behandelt wurden und man nur die Färbungen ganz klarer Flüssigkeiten zu beurtheilen hat, so ist dies eine leichte und sichere Arbeit, wo zwei Beobachter stets übereinstimmen.

Angestellte Versuche, den Farbstoff durch andere Lösungsmittel direct aus dem Mehle auszuziehen, haben alle ein negatives Resultat gehabt. (*Pharm. Zeitschr. für Russland. No. 3.*) *B.*

Ueber Aga aga, eine neue Gelatine.

Diese Gelatine kommt schon als Handelsartikel in Bremen vor und H. Davidis theilt Folgendes darüber mit:

Aga aga wird aus einer japanesischen Moosart bereitet und ist als ganz poröse, federleichte, 1 Fuss lange, stark 1 Zoll breite und dicke Stangen von weisslich-gelber Färbung zu dem Preise von 5 Sgr. zu haben. Auf ein Stürzen der Gelée gerechnet, gehört zu einer derartigen Stange $^3/_4$ Mass Flüssiges. Mit einer Scheere klein geschnitten, wird sie in einer Tasse mit Wein reichlich bedeckt; mit Wasser ist das *Aga aga* unauflösbar und zur rascheren vollständigen Auflösung auf eine heisse Platte gestellt, wo während $^1/_4$ — $^1/_2$ Stunde der Zweck erreicht ist. Die Gelée ist ganz rein schmeckend, sehr zart und ziemlich klar.

Zu einer Weingelée nehme man eine Stange *Aga aga*, wie oben bemerkt ist, aufgelöst und eine Flasche oder $^3/_4$ Mass guten Weisswein, 22 Loth feinen Zucker, Saft von zwei saftreichen Citronen, auch von einer Citrone, die feine gelbe Schale, welche man zuvor eine Weile in Wein hat ausziehen lassen. Dies Alles wird in einem weiss glasirten oder Bunzlauer Töpfchen, fest zugedeckt, rasch zum Kochen gebracht, durch ein Mulltuch in eine mit Mandelöl bestrichene Form gegossen und erkalten gelassen. Wünscht man der Gelée eine schön rothe Farbe zu geben, so darf man sie nur mit etwas Cochenille färben. (*Daheim. 1865. 21.*) *B.*

Ueber das Auftreten von Pectinkörpern in den Geweben der Runkelrübe

hat Julius Wiesner mikroskopische und chemische Untersuchungen angestellt; seine Beobachtungen schliessen sich vorerst an die Resultate von Kabsch und Vogl an, indem er wie diese gefunden, dass die Intercellularsubstanz der Sitz der Pectinstoffe sei und ebenso wie Vogl nachgewiesen hat, dass die Pectinkörper vornehmlich Umsetzungsproducte der Mutterzellhäute sind. Es ergiebt sich aus seinen Untersuchungen ferner das allgemeine Resultat, dass auch Cambial-, Gefäss- und Holzzellen, ebenso Peridermialzellen als Träger von Pectinstoffen auftreten kön-

nen, in welchen Zellkategorien man bis jetzt Glieder der Pectinreihe noch nicht beobachtet hatte.

In Bezug auf die Runkelrübe lassen sich die Wiesner'schen Beobachtungen in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Sämmtliche Zellmembranen der Runkelrübe befinden sich, wenigstens anfänglich, in einer Pectinmetamorphose.

2. Die Membranen der der Mittel- und Innenrinde angehörigen Zellen bleiben auf der Stufe der Pectinmetamorphose stehen.

3. Die Membranen der Holz- und Gefässzellen, die anfänglich in einer Pectinmetamorphose begriffen sind, verholzen später.

4. Die Membranen der Peridermzellen gehen eine combinirte Metamorphose, eine Pectinkorkmetamorphose ein.

Der Umstand, dass von allen Bestandtheilen der Zelle im kochenden Wasser bloss die Intercellularsubstanz aufquillt und zu Gallerte wird, und dass diese durch verdünnte Mineralsäure, ebenso durch organische Säuren in Lösung übergeht, macht es gewiss, dass in den Regionen des Parenchyms nur die Intercellularsubstanz der Sitz der Pectose sein kann.

Das vorzüglichste Verfahren der Saftgewinnung aus den Rüben für die Zuckerfabrikation ist entschieden die von Herrn Julius Robert vor Kurzem erfundene, in jüngster Zeit privilegirte osmotische Maceration, durch welche in der Zuckerfabrik zu Gr. Seelowitz bereits ausgezeichnete Resultate erzielt worden sind. Diese Methode besteht darin, dass dünne, blättchenförmige Rübenschnitte mit reinem Wasser erschöpft werden, welches im Contacte mit den Schnittlingen eine Temperatur von 40° R. annimmt. Wiesner erhielt von Herrn Julius Robert und dessen Compagnon, Herrn Baron Ecker, mehrere Partien der bei der osmotischen Maceration im Rückstande verbleibenden Rübenschnittlinge. Dieselben bestehen fast durchweg aus unverletzten Zellen, die noch im innigsten Verbande stehen; bloss die diese Schnittlinge begrenzende Schicht enthält zerrissene Zellen. In den Zellen der rückständigen Rübenschnittlinge kann man durch mikrochemische Reagentien den Zucker nicht mehr nachweisen. Die Eiweisskörper liegen in diesen Zellen noch an jenen Orten, wo sie sich in der rohen Rübe befinden, die Intercellularsubstanz ist noch ganz aufge-

quollen, überhaupt unverändert geblieben, ja selbst der durch Kalilauge eine gelbe Farbe annehmende Gerbstoff ist noch in den Zellen vorhanden; erst beim Kochen derselben mit Wasser quillt die Intercellularsubstanz auf und gleichzeitig kann man beobachten, dass die bis dahin unverletzt gebliebene Hautschicht des Plasmas sich zusammenzieht und die Reste der Eiweisskörper in sich einschliesst.

Die Vortheile der osmotischen Maceration bestehen mithin darin, dass die Herausführung der Zuckerlösung bei einer Temperatur erfolgt, bei welcher die Intercellularsubstanz noch nicht quillt, welcher Umstand eine doppelte Bedeutung gewinnt: der Austritt der Zuckerlösung wird nicht erschwert und die Bildung löslicher, die Rübensäfte verunreinigender Pectinkörper wird unmöglich gemacht. (*Sitzungsber. der k. Akad. d. Wiss. zu Wien. Math.-naturw. Classe. L. Bd. 3. u. 4. Heft. II. Abth. S. 442—453.*)

H. Ludwig.

Ein Mannaregen bei Karput in Kleinasien im März 1864.

Ueber denselben berichtet W. Haidinger, welcher vom k. k. Internuntius in Constantinopel, Freiherrn von Prokesch-Osten, eine Partie von etwa 1 Pfund Wiener Gewicht dieser Manna zugeschickt erhielt, die in der Gegend nordwestlich von Diarbekir in Kleinasien im März 1864 gefallen war.

Die Türken nennen diese Manna *Kudret bogdhasi*, das Wundergetreide, und erzählen mehre solcher Fälle. Die Leute mahlen es wie anderes Getreide und finden es nährend und wohlschmeckend.

Aus einem Berichte des Statthalters von Karput an den Gross-Vezir vom 12. Zilhidsche 1280 (17. Mai 1864) verdient über die näheren Umstände dieses Vorfalles das Folgende notirt zu werden: Dieses Getreide ist vor anderthalb Monaten während eines Regengusses bei dem Orte Schehid Duzi, östlich von Harput (Charput, Karput) zur Erde gefallen und einige Leute haben von 3 bis 5 Oka davon eingesammelt. Später ist derlei Frucht auch in der Nähe von Malatia niedergegangen. Die Menge dieses Getreides ist wohl an sich unbedeutend, aber man hat von Alters her die Beobachtung gemacht, dass in Jahren der Dürre, wie wir deren hier hatten, auf einen Fruchtsegen in dem kommenden Jahre schliessen

lasse, wenn ein derartiger Fruchtregen niedergeht. Die Einwohner sind daher in dankbarer Stimmung, die Getreidewucherer andererseits, durch frühere Erfahrungen gewitzigt, kommen mit ihren Getreidevorräthen hervor und so hat dieser Vorfall die Getreidepreise bedeutend sinken gemacht (den Kilo Weizen von 120 Piaster auf 80 herunter). Wir haben auch, Gott sei Dank, bereits wiederholten ausgiebigen Regen gehabt und an den meisten Saaten lassen sich die Wirkungen des Getreidesegens beobachten. Geruhen Eure Hoheit etc."

In dem 15. Bande II. Abtheilung der Verhandlungen (Nova Acta) der k. Leop. Carol. Akademie der Naturforscher, Breslau und Bonn 1831, S. 351, findet sich über die Flechte, welche die Körner der Himmelsmanna bildet, eine Abhandlung Eduardi Eversmanni, D. Professoris Casaniensis, A. C. N. C. S., *in Lichenem esculentum Pallasii et species consimiles adversaria. Cum tabula lapidi incisa et vivis coloribus picta* (*Acad. trad. die VIII. Mart. A. 1825*); mit einem Nachtrage von Dr. Fr. L. Nees von Esenbeck. Haidinger selbst theilte ein ähnliches Ereigniss (einen Mannaregen) nach dem Berichte von Siegfried Reissak in den „Berichten über die Mittheilungen von Freunden der Naturwissenschaften in Wien" mit.

Auch die vom Freiherrn von Prokesch-Osten übersandte Manna von Karput besteht aus rundlichen, mehr oder weniger Maulbeeren-, Erdbeeren- oder Himbeerentheilen ähnlichen Körnern einer Flechte, der *Parmelia* (*Lecanora*) *esculenta Pallas*, von blassgelblich-grauer Oberfläche, die grössten bis $^3/_4$ Zoll lang, $^1/_2$ Zoll breit und dick (18 Millim. gegen 13 Millim.), doch die Mehrzahl kleiner. Sie schneiden sich mit einem scharfen Messer ganz leicht durch und erscheinen im Innern mehlig und vollkommen weiss, höchstens mit einem gelblichen Stiche. Die Körner stimmen im Allgemeinen gut mit der von Eversmann gegebenen Beschreibung, doch will Haidinger das ihm zur Verfügung stehende Material möglichst in der Art vertheilen, dass es weiterer wissenschaftlichen Forschungen dargebracht wird.

Eversmann gab sich vergeblich Mühe, Stücke zu finden, welche an andere Körper angewachsen gewesen wären. Die Manna von Karput zeigte in dieser Beziehung einige Abweichung. Zwar konnte Haidinger viele Körner derselben zerschneiden, ohne einen festen Kern als Unterlage anzutreffen. Aber bei einer vorläufigen Schau

über zwei Drittel der erhaltenen Menge (ein Drittel hatte er bereits weggeschickt), traf er einige und zwanzig Stücke, nämlich der grösseren, die sich durch eine mehr eckige, kantige Form von den mehr rundlichen auszeichneten, welche einen wahren Stein im Innern hatten, einen solchen auch wohl nur unvollständig überkleideten, an einer Seite wohl gänzlich freiliessen. Einer derselben, welchen Haidinger entzwei schlug, bestand aus ganz frischem Granit, $^1/_4$ Zoll (6 Millimeter) in jeder Richtung; die Rinde aus etwa 1 Millim. grossen und nur halb so dicken an einander schliessenden Körnchen bedeckt, die Quarz- und Orthoklas-Individuen sind ganz ansehnlich, 3 — 4 Millim. dick. Der Granit ist aber kein Geschiebe, sondern ein eckiges Bruchstück, nach allen Richtungen mit scharfen, nicht abgerundeten Kanten. Ein anderes Stück dieser Art hatte zur Masse feinkörnigen Kalkstein, heftig in Säuren brausend, ein anderes wieder feinkörnigen Quarz-Sandstein, andere mögen noch den verschiedensten Gebirgsarten angehören. So viel ist augenscheinlich, diese Mannaflechte stimmt mit andern Flechten, wie sie Steine überkleiden, ebenfalls überein. Dagegen ist diese Thatsache auf einer andern Seite wieder auffallender. Bei der leichten Flechte ist man gern bereit zuzugeben, dass sie durch einen Sturm, vielleicht erst durch einen cyclonenartigen Wirbel erhoben und sodann weit weggeführt werde; nebst den ganz leichten Stücken muss aber nun bei dem Falle von Karput auch das schwerere vom Sturme mit fortgerissen worden sein. Mehre der übersendeten Steinchen wogen im Durchschnitte über $^1/_2$ Grm. ($^1/_{30}$ Loth). Es ist dann natürlich, zu fragen, woher diese Massen der Flechte gekommen sind. Pallas, Eversmann fanden sie reichlich in den kirghisischen Steppen, namentlich den *Montibus mugosaricis* (Muchadschar der Karten) bis zum Embafluss. Von dort bis Diarbekir ist eine Entfernung von etwa 280 geograph. Meilen. In dieser Voraussetzung müsste der Strich des Sturmes von N. O. gegen S. W. gerichtet gewesen sein. Fiel die Manna bei Karput mit Ostwind, so wäre eine mögliche ursprüngliche Fundstätte die grosse turkomanische Wüste im Süden des Khanats Khiwa, östlich vom südlichen Theile des Caspisees, und dann betrüge die Entfernung etwa gegen 240 geogr. Meilen. Ein „zerstörender Orkan" (*devastating hurricane*) ist nach Rouse's anemometrischer Tabelle auf 100 engl. Meilen die Stunde geschätzt, also in runder Summe etwa 20

deutsche. Er müsste, nachdem er einmal die Mannaflechten erfasst, doch etwa 12 bis 14 Stunden in gleicher Strömung fortgedauert haben, was allerdings wohl innerhalb der Grenzen liegt, welche man für eine solche doch immer ungewöhnliche Erscheinung voraussetzen könnte. Die Angabe des Ortes der Fälle von 1824, 1828, 1841, 1846 und 1864 liegen nahe in einer westöstlichen Linie Wan, Karput, Malatia, Jenischehir. Persien wird nach Parrot von Reissek nur im Allgemeinen angeführt; Aderbidschan, Tabris läge allerdings auf derselben Linie.

Merkwürdig ist das von Nees von Esenbeck angeführte Ergebniss der chemischen Analyse der von Parrot mitgetheilten persischen *Parmelia esculenta* durch Friedemann Göbel (*Schweigger's Journ. für Chemie u. Phys. 1830. Bd. 3. H. 4. S. 393*). Nicht Stärkemehl ist der weisse Körper, wie man auf den ersten Blick vermuthen möchte, wenn man von Vermahlen und Brodbacken hört, sondern je 65,91 Proc. oxalsaurer Kalk und das Nährende würde vornehmlich auf den 23 Proc. Gallerte beruhen.

Die übrigen Bestandtheile waren nach Fr. Göbel: 1,73 Proc. in Aether lösliches, grünlich-gelbes, Chlorophyll enthaltendes Weichharz, von kratzendem Geschmack, 1,75 Proc. in Alkohol lösliches, geruch- und geschmackloses Weichharz, 1 Proc. einer in Alkohol und Wasser löslichen, bitterlich schmeckenden Substanz, 2,5 Proc. Inulin, 3,25 Proc. Flechtensäure (und 0,84 Proc. Verlust).

Höchst anziehend, gerade wegen dieses überraschend hohen Gehalts an oxalsaurem Kalk, kam Haidinger als ein im Augenblicke doppelt dankenswerthes Geschenk durch Prof. L. Radlkofer in München für Herrn Dr. Georg Holzner die Inaugural-Abhandlung des Letzteren zu, in welcher derselbe in umfassender Weise die Krystalle in den Pflanzenzellen darlegt und den Nachweis liefert, dass sie sämmtlich oxalsaurer Kalk sind, aber theils dem quadratischen (pyramidalen), theils dem klinorhombischen (augitischen) Systeme angehören. Sie werden namentlich in den Rindengebilden verfolgt. Herr Dr. Holzner erwähnt keiner Untersuchungen an Flechten; Haidinger wird ihm eine Probe der *Parmelia* des neuen Falles von Karput mittheilen.

Dr. Th. Kotschy theilt mit, dass er durch den General Jussuf vor zwei Jahren eine Flechte, ähnlich der asiatischen, erhielt, welche *Chlorangium Jussuffii* oder *Parmelia esculenta* β *Jussuffii* genannt wird.

In Peter von Tchihatcheffs *Asie mineure 3. Botanique II. S. 662* finden sich folgende Angaben für *Parmelia esculenta Endl.*; von Fundstätten: „*Agro Byzantino*“; nach Rigler's: „die Türkei und ihre Bewohner“, *Lycaonia planitiebus excelsis aridisque* nach Tchihatscheff's eigenen Beobachtungen und „*Sahara Algeriens*“ nach E. Cosson in dem *Bull. de la Soc. bot. IV. 473.* Eine Angabe über die Häufigkeit des Vorkommens ist nicht beigefügt, doch würde allerdings aus den dürren Hochebenen Karamaniens die Entfernung bis Malatia und Karput 60 — 80 Meilen, und zwar mit WSW-Winden, eine wenigstens nähere Quelle zu der Erscheinung bezeichnen, als der Bezug aus dem viel entfernteren Osten oder Nordost.

Ueber die algierische Manna theilte Hofrath L. Reichenbach von Dresden in einem Schreiben an H. A. Senoner einige Notizen mit. Er hatte Proben derselben von dem damals in Algier stationirten General-Stabsarzt der französischen Armee in Afrika Dr. Guyon erhalten, welcher über die Orte des Vorkommens schon 1852 Nachricht gab. Die Beni M'zab hatten die Flechte mit Sand bereits 1835 nach Algier gebracht. Zehn Jahre später wurde sie durch eine unter dem Befehle des Herzogs von Aumale nach dem El Berda und dem Teli in der öden Gegend zwischen dem Djehel Dira und Djebel Amour marschirenden Armee-Colonne in grosser Menge angetroffen. In der Wildniss sind die Pferde, Kameele, Gazellen und andere Thiere lüstern nach dieser Flechte, auch der Mensch lässt sie sich gefallen; doch fielen die Versuche, wirkliches Brod daraus zu erzeugen, sogar mit Zusatz von Mehl, nicht hinlänglich günstig aus, um die grossen Hoffnungen zu erfüllen, welche man erst auf sie gesetzt hatte. (*Wien. Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wiss. Math.-naturw. Cl. 50. Bd. 2. Heft. II. Abth. S. 170 — 177.*)

H. Ludwig.

Verbindungen des Mannits mit den alkalischen Erden.

G. Hirzel hat die von Ubaldini bereits analysirten Verbindungen des Mannits mit den alkalischen Erden nochmals dargestellt und hat für dieselben andere Formeln berechnet. Nach seiner Untersuchung sind diese Verbindungen folgendermassen zusammengesetzt:

Mannitbaryt = $BaO, C^{12}H^{14}O^{12}$
Mannitkalk = $3\,CaO, 2\,C^{12}H^{14}O^{12}$
Mannitstrontian = $SrO, 2\,C^{12}H^{14}O^{12}$.

(*Annal. der Chem. u. Pharm. CXXXI. 50—54.*) *G.*

Ueber das Resorcin.

H. Hlasiwetz und L. Barth erhielten durch Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats auf Galbanumharz eine krystallinische Substanz, die fast alle Eigenschaften des Orcins zeigt und ihrer Zusammensetzung nach als das nächste Homologe desselben betrachtet werden muss. Da diese Substanz auch aus dem Harze des *Gummi resina Ammoniacum* erhalten werden kann, so nennen sie die Entdecker „Resorcin". Neben demselben bildet sich auch Oxalsäure und Buttersäure.

Zur Darstellung des Resorcins wird Galbanumharz, von dem man durch Weingeist die gummösen Gemengtheile abgetrennt hat, mit $2^1/_2$ bis 3 Th. Kalihydrat so lange geschmolzen, bis die Masse homogen ist. Die Zersetzung verläuft unter Entwickelung aromatischer Dämpfe und starkem Schäumen. Man bringt sofort nach dem Schmelzen Wasser hinzu, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction, filtrirt nach dem Erkalten, schüttelt die Flüssigkeit 2 bis 3 Mal mit Aether aus, destillirt die ätherische Lösung, dampft den Rückstand noch etwas im Wasserbade ein, bringt ihn alsdann in eine Retorte und destillirt über freiem Feuer. Anfangs geht eine kleine Menge einer wässerigen, nach flüchtigen Fettsäuren riechenden Flüssigkeit über, weiterhin wird das Destillat öliger und dickliger. Man fängt es in Schalen auf und wechselt oft die Vorlage. Das ölige Product erstarrt dann sehr schnell zu schönen strahligen Krystallen, die nur von wenig Mutterlauge durchzogen sind. Die anhängenden flüchtigen Fettsäuren lassen sich entfernen, wenn man das durch Destillation erhaltene Rohproduct in wenig warmem Wasser löst, mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction versetzt und die Flüssigkeit wieder mit Aether ausschüttelt. Nach dem Entfernen des Aethers hinterbleibt ein syrupdicker Rückstand, der sehr bald krystallisirt und durch wiederholtes Umdestilliren leicht gereinigt werden kann. Man kann die Barytbehandlung umgehen, wenn man öfters umdestillirt und nur jene Partien auffängt, die zwischen

269^0 und 279^0 übergehen. 271^0 ist nämlich der Siedepunct des reinen Resorcins.

Vom Lothe Galbanumharz erhält man etwa 1 Grm. farbloser Substanz. Sie krystallisirt wasserfrei und besitzt die Formel: $C^{12}H^6O^4$, während diejenige des Orcins = $C^{14}H^8O^4$, der Siedepunct des letzteren = 290^0 C., also 19^0 C. höher als der des Resorcins.

Das Resorcin krystallisirt erst bei grosser Concentration seiner Lösungen in Formen des rhombischen Systems, in Tafeln oder kurzen dicken Säulen. Reagirt neutral, schmeckt intensiv unangenehm und etwas kratzend süss. Sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in C^2S^4 und Chloroform. Die wässerige Lösung giebt mit Fe^2Cl^3 eine dunkelviolette, ins Schwärzliche gehende Färbung, die auf Zusatz von H^3N unter Abscheidung von Fe^2O^3 verschwindet. Chlorkalklösung giebt eine violette, wenig beständige Färbung. Ammoniak färbt die Lösung an der Luft rosenroth, später dunkler, zuletzt bräunlich.

Ueberlässt man die ammoniakalische Resorcinlösung in gelinder Wärme der Verdunstung, so trocknet sie zu einer dunkelblauen Masse ein, die sich mit blauer Farbe wieder in Wasser löst und auf Säurezusatz roth wird. Salpetersaures Silberoxyd wird beim Kochen und auf H^3Nzusatz reducirt. Aus einer alkalischen Kupferoxydlösung scheidet es beim Erhitzen Cu^2O aus. Das reine Resorcin ist völlig farblos, färbt sich aber beim Aufbewahren oder beim Liegen an der Luft schwach röthlich. Es schmilzt bei 99^0 C., fängt bald darauf an zu verdampfen und verbrennt mit leuchtender Flamme. Beim Destilliren hinterlässt es keinen Rückstand.

Mit Brom giebt das Resorcin ein krystallinisches Substitutionsproduct = $C^{12}H^3Br^3O^4$.

Zwenger und Sommer haben als Zersetzungsproduct mehrer Harze (auch des Galbanums) einen dem Chinon isomeren Körper, das Umbelliferon = $C^{12}H^4O^4$ erhalten, mit welchem das Resorcin vielleicht im nächsten Zusammenhange steht. Auch zum Phloroglycin = $C^{12}H^6O^6$ liesse sich eine Beziehung vermuthen, wofür der süsse Geschmack, ähnliche Reactionen und die Fähigkeit auch dieses Körpers, 3 Aeq. Brom aufzunehmen, sprechen. (*Wien. Sitzungsber. der k. Akad. der Wissensch. Math.-naturw. Cl. 49. Bd. 2. Hft. II. Abth. S. 203—207.*)

H. Ludwig.

Verbindungen und Umwandlungsproducte des Phloroglycins.

H. Hlasiwetz zeigte, dass bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure von 1,5 spec. Gew. im verschlossenen Raume bei 140° C. auf Phloroglycin dieses letztere Wasser verliert und in einen Körper = $C^{24}H^{10}O^{10}$ übergeht, der sich zum Phloroglycin $C^{12}H^6O^6$ verhält wie der Aether zum Alkohol.

Dieses Phloroglycinproduct krystallisirt mit Wasser (welches bei 120° C. entweicht) als $C^{24}H^{10}O^{10} + 4\,HO$ und seine Bildung erhellt aus der Gleichung $2\,(C^{12}H^6O^6) = 2\,HO + C^{12}H^{10}O^{10}$. Es bildet mikroskopische, in viel kochendem Alkohol lösliche, in Aether unlösliche, fast geschmacklose Schüppchen von neutraler Reaction. Selbst in siedendem Wasser schwer löslich. Auch bei Einwirkung von HCl auf Phloroglycin entsteht dieser Körper. Bei Behandlung des Phloroglycins mit HJ und Phosphor verkohlt ein Theil desselben und der Rest hatte ebenfalls dieses wasserärmere Product gebildet.

Phloroglycin = $C^{12}H^5O^5, HO$; neuer Körper daraus = $(C^{12}H^5O^5, C^{12}H^5O^5)$.

Vermischt man eine nicht zu verdünnte Lösung von Phloroglycin mit einer solchen von schwefelsaurem Chinin, die man mit SO^3 sauer gemacht hat, so bilden sich in der Flüssigkeit schnell schöne, 2—3 Millim. lange, concentrisch gruppirte Nadeln, die mit kaltem Wasser gewaschen und aus siedendem leicht umkrystallisirt werden können. (Die angewandten Mengen waren 5 Grm. schwefelsaures Chinin mit wenig verdünnter SO^3 in 20 C.C. Wasser gelöst und 2 Grm. Phloroglycin in 10 C.C. Wasser gelöst.)

Diese leichte Verbindbarkeit des Phloroglycins mit Chininsulfat ist charakteristisch; es theilt diese Eigenschaft mit dem Orcin und dem Resorcin. Für das krystallisirte schwefelsaure Chinin-Phloroglycin ist die Formel gefunden worden =

$$C^{40}H^{24}N^2O^4, S^2O^6 + C^{12}H^6O^6, 6\,HO;$$

die 6 Aeq. HO gehen bei 120° C. hinweg. (*Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wiss. zu Wien. Math.-naturw. Cl. 52. Bd. 1. Heft. II. Abth. S. 84—86.*) *H. Ludwig.*

Schwefelsaures Chinin-Orcin,

welches unter gleichen Verhältnissen wie die eben beschriebene Phloroglycinverbindung entsteht und ebenfalls krystallisirt werden kann, besitzt nach Malin die Formel $C^{40}H^{24}N^2O^4, S^2O^6 + C^{14}H^8O^4 + 4HO$. Die 4 Aeq. HO entweichen bei 120° C. (*Wien. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. Math.-naturw. Cl. 52. Bd. 1. H. II. Abth. S. 85—86.*) *H. Ludwig.*

Ueber einige Metamorphosen der Oxalsäure;

von Church.

Nascirender Wasserstoff kann die Oxalsäure $C^4H^2O^8$ in Glyoxylsäure $C^4H^4O^8$ verwandeln:

$$C^4H^2O^8 + H^2 = C^4H^4O^8.$$

Man lässt Zink und Schwefelsäure auf oxalsaures Zinkoxyd einwirken, indem in einen Kolben eine ziemliche Menge des Salzes mit Zinkstücken gebracht, Wasser darüber gegossen, verdünnte Schwefelsäure tropfenweise dazu gegeben, Kalkmilch in geringem Ueberschuss hinzugefügt, mit vielem Wasser verdünnt und etwas erwärmt wird. Nach dem Filtriren schafft man den überschüssigen Kalk durch Kohlensäure fort, erhitzt von Neuem und filtrirt. Beim Erkalten fällt in feinen Nadeln glyoxylsaurer Kalk nieder, der in etwa 160 Th. kalten Wassers löslich ist und die Formel $CaO, C^4HO^5 + 2HO$ hat. Die in diesem Kalksalze enthaltene Säure ist mit der Glyoxylsäure von Debus identisch. Eine grössere Ausbeute erhält man, wenn nicht in angegebener Weise der Kalk angewendet, sondern aus der concentrirten und angesäuerten Lösung der Zinksalze durch Aether die Glyoxylsäure direct ausgezogen wird. Die syrupartige ätherische Lösung wird mit kohlensaurem Kalk behandelt und die so erhaltenen Kalksalze werden nach der Methode von Debus zersetzt.

Fügt man zu der Lösung eines glyoxylsauren Salzes Kalkwasser, so fällt ein weisses Pulver nieder, welches sich beim Kochen in oxalsaures und glycolsaures Salz zerlegt: $2(C^4H^2O^6 + 2HO) = C^4H^2O^8 + C^4H^4O^6$.
(Glykolsäure.)

Schulze wandelte die Oxalsäure in Glykolsäure um und beschreibt unter dem Namen Oxonsäure eines der Producte von der Einwirkung des Zinks und der Schwefelsäure auf Oxalsäure. Wahrscheinlich hat sich bei dem

Kochen der Zinksalze mit überschüssiger Kalkmilch zuerst Glyoxylsäure gebildet, die dann sich zersetzte. Diesen Versuch stellt man an, indem man in einer Retorte eine ziemliche Menge Zink und verdünnte Schwefelsäure bringt, erhitzt und Oxalsäure in kleinen Mengen hinzufügt. Es erfolgt eine lebhafte Wasserstoffentwickelung mehre Stunden lang, während zur Neutralisirung der Säure fortwährend mit einem Ueberschusse von Zink gekocht wird. Den gemengten Salzen wird Kalk im Ueberschusse zugefügt, mit Kohlensäure gesättigt, gekocht und filtrirt. Die concentrirte Flüssigkeit giebt eine reichliche Krystallisation von glykolsaurem Kalk CaO, $C^4H^3O^5 + HO$. Die Mutterlauge enthält jedoch noch ein anderes Kalksalz, welches sich durch seine leichte Löslichkeit im Wasser von dem oxalsauren, glyoxylsauren und glykolsauren Kalk unterscheidet. Wenn man der syrupartigen warmen Lösung Schwefelsäure im genau äquivalenten Verhältnisse zufügt, so erhält man nach Fortschaffung des schwefelsauren Kalkes eine Menge sternförmiger Krystalle, welche eine neue Säure enthalten, in Wasser löslich sind und unter 100° C. schmelzen. Die Säure hat die Formel $C^4H^4O^4$, ihr in kaltem Wasser leicht lösliches, verwirrt krystallisirtes Kalksalz ist = CaO, $C^4H^3O^3 + aq$. Diese Säure wäre der Essigsäure isomer und die Reihe der Metamorphosen der Oxalsäure ist demnach:

Oxalsäure $C^4H^2O^8$ giebt mit Verlust von O^2
Glyoxylsäure $C^4H^2O^6$; diese giebt mit Aufnahme von H^2
Glykolsäure $C^4H^4O^6$ und diese giebt mit Verlust von O^2 die
neue Säure $C^4H^4O^4$ (isomer der Essigsäure).

Bernsteinsäure, einer lange dauernden Einwirkung von H *in stat. nascendi* ausgesetzt, giebt eine Säure mit allen Eigenschaften der Butylmilchsäure von Wurtz. Die Operation wird in einer Retorte ausgeführt, das Gemenge der Zinksalze abgedampft, mit Schwefelsäure behandelt, mit Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Eindampfen einen syrupartigen Rückstand von Butylmilchsäure. (*Annal. de Chim. et de Phys.*) *Dr. Reich.*

IV. Literatur und Kritik.

Pflanzenkunde, für Schüler und zum Selbstunterrichte, von A. Berthelt und Ernst Besser. Mit vielen Holzschnitt-Abbildungen. 2te verbesserte und vermehrte Auflage. Leipzig, im Verlage von Julius Klinkhardt. 1866.

Das vorliegende Buch der Pflanzenkunde ist nach dem Vorworte für die verschiedenen Schülerclassen bestimmt und zerfällt in drei Abtheilungen, welche von der populären Darstellungsweise nach und nach in die mehr wissenschaftliche, doch nicht zu doctrinäre übergehen und zuletzt den Lernenden auch mit dem Bau und dem Leben der Pflanze bekannt macht.

In der ersten Abtheilung beschreiben die Verfasser in verständlicher Weise, mit Einblick in die terminologische Kunstsprache, ohne systematische Folge eine Anzahl gewöhnlicher, meist einheimischer Pflanzen, welche für die Schüler mit belehrenden Anmerkungen und Vergleichen derselben Organe mit denjenigen anderer Pflanzen versehen sind. Es folgen z. B. unter andern nach einander: *Tulipa Gesneriana*, *Primula elatior*, *Prunus Cerasus*, *Glechoma hederacea* etc. Am Ende dieser ersten Abtheilung findet sich noch ein Rückblick auf die Organe der beschriebenen Pflanzen und die Auseinandersetzung des Systems von Linné vorgeführt.

Die zweite Abtheilung, welche für eine höhere Classe von Schülern bestimmt ist, enthält nun mehrere Pflanzenfamilien, ebenfalls ohne systematischen Zusammenhang, ihrem Zwecke entsprechend und ausreichend beschrieben. Hier sind aber nicht allein einheimische, sondern auch manche aussereuropäische Pflanzenfamilien abgehandelt, vorzugsweise diejenigen, welche in Hinsicht ihres Nutzens oder Schadens bemerkenswerth sind oder ein sonstiges Interesse haben; auch werden hier bemerkenswerthe Repräsentanten des Gewächsreiches, wie *Rafflesia Arnoldi R. Br.* aus Sumatra, *Victoria regia Lindl.* aus Südamerika und manche ausländische Zierpflanzen in den betreffenden Familien beschrieben und erwähnt.

Die willkürliche Zusammenstellung beginnt mit den Thymeleen. *Daphne Mezereum L.*, Seidelbast, wird als ein schädlicher Strauch beschrieben, an dem besonders Rinde und rothe Beeren ein scharfes ätherisches Oel enthalten, Wurzel und Rinde officinell sind. Ebenso folgen die Familien der Piperaceen, Aristolochieen, Myristiceen mit *Myristica moschata Thunb.*, Laurineen mit *Laurus nobilis L.*, *L. Cinnamomea L.*, *L. Camphora L.* mit ihren Producten besprochen. Bei den Amentaceen wird *Alnus glutinosa Gaertn.* ausführlich beschrieben; bei den Urticeen wird unter *Cannabis sativa L.* des *Haschisch* der Orientalen gedacht und bei den Artocarpeen finden sich: *Artocarpus incisa L.*

fil., der Brodfruchtbaum, *Galactodendron utile Humb.*, Kuhbaum, *Antiaris toxicaria Lechen*, Upasgiftbaum etc. Die übrigen in dem Buche beschriebenen Familien sind auf dieselbe Weise behandelt und mit einigen bezeichneten Repräsentanten versehen, und am Ende dieser Abtheilung folgt eine Uebersicht des natürlichen Systems von Prof. Dr. L. Reichenbach.

Die dritte Abtheilung des Buches, für die höheren Schulclassen bestimmt, handelt über die Anatomie der Gewächse oder den innern Bau der Pflanze, um diesen durch Zergliederung in seine einfachen Organe dem Zweck entsprechend kennen zu lernen, so wie über die Pflanzenphysiologie, welche das Leben der Pflanze und die dabei vorkommenden Vorgänge und Erscheinungen zu erklären sucht. Die Verf. besprechen zuerst die Pflanzenzelle, ihre Form, Grösse und Hauptbestandtheile durch alle Stufen des Gewächsreiches und bringen diese Elementarorgane mit in den Text eingedruckten Holzschnitten zur Anschauung; z. B. die Zellenhaut, den Inhalt der Zelle, die Gefässe, die Gefässbündel, das Intercellularsystem, Milchsaftgefässe etc.

Dann besprechen sie den Stamm der Dicotyledonen, den Stamm der Monocotyledonen und die Achsenorgane der beblätterten Cryptogamen, die Wurzel- und die Blattorgane ausreichend. In ähnlicher Weise ist das Leben der Pflanze, ihre Ernährung, ihre Nahrungsmittel, welche sie nur in flüssiger Form vermittelst der Endosmose erhalten und durch Spaltöffnungen die atmosphärische Luft aufnehmen etc.

Dann folgt ein Capitel über die Vermehrung und die Fortpflanzung der Cryptogamen, die Bewegungserscheinungen u. s. w. Am Ende dieser Abtheilung besprechen die Verf. noch die Art, die Gattung, die Familie und die Eintheilungen der Pflanzen in die sogenannten natürlichen Systeme von Jussieu, De Candolle, Reichenbach und schliessen nun mit einer ausreichenden Literatur und einem vollständigen Register.

Nach dem Verf. ist diese Pflanzenkunde als Schulbuch vorzugsweise dazu bestimmt, den Schüler vom ersten Schulunterrichte, ohne ihn vorher mit der botanischen Kunstsprache (Terminologie) zu behelligen, nach und nach in die verschiedenen Zweige der Gewächskunde einzuführen, denselben diese in populärer Weise naturwissenschaftlich belehrend zu erklären und mehre der wichtigeren Pflanzenorgane durch beigedruckte (zwar nicht sehr artistische) Holzschnitt-Abbildungen erkenntlich zu machen.

Obschon nun dieses Buch manchen wissbegierigen Schüler und Dilettanten anziehen wird, so scheint uns doch die Art und Weise der Darstellung, ohne systematischen Zusammenhang, nicht ganz geeignet, dem Lernenden einen bestimmten Anhaltepunct für seine Studien abgeben zu können. Es wäre nach unserer Ansicht übersichtlicher und zweckmässiger gewesen, wenn die beschriebenen und aufgeführten Pflanzen und Familien nach dem künstlichen oder einem natürlichen Systeme vorgetragen worden wären.

Die Pflanzenkunde enthält aber so viel Belehrendes, dass man das Buch mit Recht Anfängern empfehlen kann. Als Schulbuch ist die sonstige Ausstattung desselben vollständig entsprechend.

Dr. M. J. Löhr.

Grundriss der pharmaceutischen Waarenkunde zum Gebrauch für Aerzte, Apotheker und Droguisten von Dr. phil. Carl Wach. I. Theil: Pharmakognosie des Pflanzen- und Thierreiches. Leipzig, Verlag von Arthur Felix. 1865. XXVIII u. 583 S. kl. 8.

Herrn Dr. Wach's Taschenbuch der Pharmakognosie, wie wir es nennen möchten, wird mit Recht vom Herrn Sanitätsrath Dr. Lessing in einem Vorworte warm empfohlen. Ein dem Werkchen vorgeheftetes Inhaltsverzeichniss giebt eine Uebersicht des verarbeiteten Materials, dessen Aneinanderreihung nur zu billigen ist. Von den niedern Gebilden der officinellen Algen ausgehend, sehen wir im II. Abschnitt die Droguen von Monocotylen und Dicotylen angefangen und im X. Abschnitt endigen. Der XI. Abschnitt handelt sodann von den officinellen Sporen, Samen und Samentheilen, der XII. von den Drüsen und Haaren, der XIII. von den Pflanzenauswüchsen. Im XIV. Abschnitte finden die Pflanzenstoffe ihre Berücksichtigung. Die Farbstoffe sind im XV., die Gummi- und Schleimharze im XVI., die Harze und Balsame im XVII. Abschnitt berücksichtigt. Der XVIII. Abschnitt enthält die ätherischen, der XIX. die fetten Oele. Die II. Abtheilung lehrt uns das Wichtigste der Pharmakognosie des Thierreiches. Ein Verzeichniss der Abkürzungen der Autorennamen ist dem Inhaltsverzeichnisse angeheftet. Die Charakteristik der einzelnen Droguen ist meist lobenswerth kurz und präcis gehalten. Wulstige Beschreibungen verwirrender Natur finden wir nirgends in dem Werkchen. In der Angabe der Linné'schen Ordnungen und Classen für die Abstammpflanzen ist der Herr Verfasser nicht sehr consequent gewesen. Dieser Fehler lässt sich in einer folgenden Auflage, die hoffentlich nicht ausbleiben wird, verbessern. Das deutsche und lateinische Namenregister bedarf ebenfalls noch einer Durchsicht. *Rhizoma irid. florent.* ist z. B. wohl nur S. 92 beschrieben, fehlt aber im Register. Einzelne neuere Droguen sind vergessen, z. B. *Cortex Quillaya*, *Radix Podophylli peltata* etc. Wir können Herrn Dr. Wach's Buch den jungen Pharmaceuten und Medicinern zum Studium bestens empfehlen. Der Druck ist durch Hervorhebung des Wichtigsten in der Beschreibung der Droguen recht lobenswerth.

Dresden, den 28. Februar 1866. Carl Bley.

Hofbuchdruckerei der Gebr. Jänecke zu Hannover.

ARCHIV

DER

PHARMACIE.

Eine Zeitschrift

des

allgemeinen deutschen Apotheker-Vereins.

Abtheilung Norddeutschland.

Herausgegeben

von

L. Bley und **H. Ludwig.**

XVI. Jahrgang.

HANNOVER.

Im Verlage der Hahn'schen Hofbuchhandlung.

1866.

ARCHIV
DER
PHARMACIE.

Zweite Reihe. CXXVIII. Band.
Der ganzen Folge CLXXVIII. Band.

Unter Mitwirkung der Herren
Cohn, Delafontaine, Fraas, Gerlach, Göppert, Grosschopff, Hirschberg, A. Husemann, Th. Husemann, Kohlmann, Kraut, Kreuzhage, Landerer, Löhr, Marmé, Rammelsberg, Reichardt, Rieckher, Wittstein

herausgegeben
von
L. Bley und **H. Ludwig.**

H. Rose'sches Vereinsjahr.

HANNOVER.
Im Verlage der Hahn'schen Hofbuchhandlung.

1866.

Inhaltsanzeige.

Erstes und zweites Heft.

I. Physik, Chemie, Pflanzenphysiologie und praktische Pharmacie.

II. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Drittes Heft.

I. Physik, Chemie, Pflanzenphysiologie und praktische Pharmacie.

II. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

ARCHIV DER PHARMACIE.

CLXXVIII. Bandes erstes und zweites Heft.

I. Physik, Chemie, Pflanzenphysiologie und praktische Pharmacie.

Ueber die Eintheilung des Model bei den Aräometern mit gleichgradiger Scala;

von

Dr. G. Th. Gerlach in Kalk bei Deutz.

Der Model eines Aräometers ist derjenige ganze Aräometertheil, welcher beim Schwimmen im Wasser sich unter dem Wasserspiegel befindet.

Bei Gelegenheit eines gegenseitigen Vergleiches der allgemeinen Aräometerscalen (Monatsheft des Kölner Gewerbevereins, Jahrgang 1865, Augustheft, S. 65) wurden folgende Formeln gefunden, nach welchen sich die Grade der gleichgradigen Aräometerscalen auf das entsprechende specifische Gewicht reduciren lassen.

In diesen Formeln ist s = specifisches Gewicht,
n = der Anzahl der betreffenden Aräometergrade.

Das Zeichen + im Nenner des Bruches kommt bei den Flüssigkeiten in Anwendung, welche specifisch leichter sind als Wasser; hingegen das Zeichen — bei den Flüssigkeiten, welche specifisch schwerer sind als Wasser.

Formel für das hundertgradige Aräometer:

$$\frac{100}{100 \pm n} = s.$$

Formel für das Aräometer nach Beck und Benteley:

$$\frac{100}{100 \pm 0{,}5882 \cdot n} = s.$$

Formel für das Aräometer nach Beaumé bei Flüssigkeiten leichter als Wasser:

$$\frac{100}{100 + [0{,}6855 \cdot (n - 10)]} = s \text{ bei } 10^0\,R.$$

$$\frac{100}{100 + [0{,}6834 \cdot (n - 10)]} = s \text{ bei } 12^0\,R.$$

$$\frac{100}{100 + [0{,}6813 \cdot (n - 10)]} = s \text{ bei } 14^0\,R.$$

Formel für das Aräometer nach Beaumé bei Flüssigkeiten schwerer als Wasser:

$$\frac{100}{100 - (0{,}6855 \cdot n)} = s \text{ bei } 10^0\,R.$$

$$\frac{100}{100 - (0{,}6834 \cdot n)} = s \text{ bei } 12^0\,R.$$

$$\frac{100}{100 - (0{,}6813 \cdot n)} = s \text{ bei } 14^0\,R.$$

Formel für das holländische Aräometer:

$$\frac{100}{100 \pm (0{,}69444 \cdot n)} = s \text{ bei } 10^0\,R.$$

Formel für das Aräometer nach Cartier bei Flüssigkeiten leichter als Wasser

für Grade unter 22⁰ Cartier:

$$\frac{100}{108{,}226 - [0{,}7312 \cdot (22 - n)]} = s \text{ bei } 10^0\,R.$$

für Grade über 22⁰ Cartier:

$$\frac{100}{108{,}226 + [0{,}7312 \cdot (n - 22)]} = s \text{ bei } 10^0\,R.$$

In allen diesen Formeln entspricht der Zähler 100 dem absoluten Gewicht der Flüssigkeit und der Nenner dem bezüglichen Volumen der beim Schwimmen des Aräometers verdrängten Flüssigkeit.

Diese Formeln lassen sich in eine andere, dem gegenseitigen Vergleich mehr zugängliche Form überführen, wenn man in Rechnung zieht, in wie viel Grade der

ganze Model des Instruments bei den verschiedenen Scalen getheilt wurde.

Es ist aus der Formel für das Aräometer nach Beck ersichtlich, dass jeder Grad nach Beck gleich ist $0,_{5882}$ Grad nach Gay-Lussac's Volumeterscala. 100 Grade der Volumeterscala oder mit andern Worten der Model des Instruments wird also gleich sein $170,_{00}$ Grade nach Beck, denn:

$$0,_{5882} : 1 = 100 : 170.$$

Werden in einem Bruche so viel absolute Gewichtseinheiten zum Zähler genommen, als der Aräometer-Model Grade besitzt, so werden die Volumina der verdrängten Flüssigkeiten in directe Beziehung zu den Aräometergraden gebracht.

Das specifische Gewicht findet man dann beispielsweise für das Aräometer nach Beck nach der Formel:

$$\frac{170}{170 \pm n} = s$$

und umgekehrt berechnen sich die Grade aus einem gegebenen specifischen Gewichte nach der Formel:

$$\frac{170\ (1 - s)}{s} = n$$ bei Flüssigkeiten leichter als Wasser,

$$\frac{170\ (s - 1)}{s} = n$$ bei Flüssigkeiten schwerer als Wasser.

Berechnet man in derselben Weise die Gradigkeit der Model für die übrigen Aräometerscalen, so findet man für das Aräometer nach Beaumé die Gradigkeit:

$145,_{88}$ bei 10^0 R.,
$146,_{33}$ bei 12^0 R.,
$146,_{78}$ bei 14^0 R.

Hieraus leiten sich folgende Formeln ab für Flüssigkeiten schwerer als Wasser:

$$\frac{145,_{88}}{145,_{88} - n} = s \text{ bei } 10^0 \text{R.} \qquad \frac{145,_{88}\ (s - 1)}{s} = n$$

$$\frac{146,_{33}}{146,_{33} - n} = s \text{ bei } 12^0 \text{R.} \qquad \frac{146,_{33}\ (s - 1)}{s} = n$$

$$\frac{146{,}_{78}}{146{,}_{78} - n} = s \text{ bei } 14^0 R. \qquad \frac{146{,}_{78}\ (s - 1)}{s} = n$$

und weil bei den Graden für specifisch leichtere Flüssigkeiten als Wasser der Grad 10 Beaumé bei dem specifischen Gewicht 1 liegt, so erhält man für die leichteren Flüssigkeiten die Formeln:

$$\frac{145{,}_{88}}{135{,}_{88} + n} = s \text{ bei } 10^0 R. \qquad \frac{145{,}_{88} - (135{,}_{88} . s)}{s} = n$$

$$\frac{146{,}_{33}}{136{,}_{33} + n} = s \text{ bei } 12^0 R. \qquad \frac{146{,}_{33} - (136{,}_{33} . s)}{s} = n$$

$$\frac{146{,}_{78}}{136{,}_{78} + n} = s \text{ bei } 14^0 R. \qquad \frac{146{,}_{78} - (136{,}_{78} . s)}{s} = n$$

Für das holländische Aräometer findet man die Gradigkeit des Models $144{,}_{001}$; mithin ergeben sich die Formeln:

für specifisch leichtere Flüssigkeiten als Wasser:

$$\frac{144}{144 + n} = s \qquad \frac{144\ (1 - s)}{s} = n$$

für specifisch schwerere Flüssigkeiten als Wasser:

$$\frac{144}{144 - n} = s \qquad \frac{144\ (s - 1)}{s} = n$$

Für das Instrument nach Cartier sind verschiedene Formeln nöthig, je nach der Construction des Instruments. Da 16⁰ Beaumé = 15⁰ Cartier, so wird der Model des Aräometers vom specifischen Gewicht 1 bei 10⁰ R. ab, in $136{,}_{762}$ Grade getheilt sein, denn

$$16 : 15 = 145{,}_{88} : 136{,}_{763}.$$

Ich habe schon bei einer früheren Gelegenheit nachgewiesen, dass über die ganze Construction dieses Instruments die grösste Unsicherheit herrscht, welche das Aräometer nach Cartier geradezu unbrauchbar macht.

Dieses sonderbare Instrument erfreut sich leider immer noch in einigen Ländern nach hergebrachtem Schlendrian der gedankenlosen Anwendung seiner Bewunderer und es spielt im Spiritushandel vielleicht gerade wegen seiner Unsicherheit eine beliebte Rolle.

Es leuchtet ein, dass diejenige Aräometerscala die vollkommenste ist, welche sich durch Einfachheit auszeichnet und, auf rationelle Basis gestützt, am übersichtlichsten den Zusammenhang mit den specifischen Gewichten erkennen lässt. Die von Gay-Lussac in Vorschlag gebrachte 100gradige Eintheilung des Aräometermodels entspricht dieser Anforderung vollständig.

Für specifisch leichtere Flüssigkeiten als Wasser gelten die Formeln:

$$\frac{100}{100 + n} = s \qquad \frac{100\,(1 - s)}{s} = n$$

für specifisch schwerere Flüssigkeiten:

$$\frac{100}{100 - n} = s \qquad \frac{100\,(s - 1)}{s} = n.$$

Laut eines so eben erschienenen Ministerial-Erlasses der Königlich preussischen Regierung wird ein Aräometer in Vorschlag gebracht, dessen Grade sich nach der Formel

$$\frac{400}{400 \pm n} = s$$

in das specifische Gewicht überführen lassen. Der Model des Aräometers wurde also in 400 Theile getheilt. Dass mit der Eintheilung des Models in 400 Grade, statt in 100 oder 1000 Grade, keine Vervollkommnung des Gay-Lussac'schen Instruments herbeigeführt wurde, liegt auf der Hand; es bietet aber trotzdem dieses Berliner Aräometer so unendliche Vortheile gegen die seither gebräuchlichen empirischen Scalen, dass die allgemeine Benutzung dieses Instrumentes nur erwünscht sein kann.

Der Handel und die Technik bedürfen neben der Scala für specifische Gewichte noch eine in gleiche Grade getheilte Scala, weil bei allen Mischungen die Concentrationsgrade der Lösungen den Aräometergraden nahezu proportional sind. Die Concentrationsgrade würden den Aräometergraden vollständig proportional sein, wenn nicht beim Mischen aller Flüssigkeiten eine grössere oder ge-

ringere Volumenveränderung statt fände. Das Verhältniss der specifischen Gewichte ist in dieser Beziehung weit weniger übersichtlich und bedarf jedesmal einer mehr oder minder complicirten kleinen Rechnung. Dieses Bedürfniss nach einem Aräometer mit gleichgradiger Scala kann allein die Thatsache erklären, dass das Beaumé'sche Instrument bei allen seinen unverkennbaren Mängeln sich so lange erhalten hat und eine so fabelhafte Verbreitung finden konnte.

Ueber die Verbindungen von phosphorsaurem Natron mit Fluornatrium;

von

C. Rammelsberg *).

Vor mehren Jahren sah ich bei einem Besuche der Sodafabrik in Schöningen die Krystalle des kohlensauren Natrons, welche aus braungefärbten Mutterlaugen angeschossen waren, mit kleinen rothen und gelben Krystallen bedeckt. Spätere Proben, die ich Hrn. Dr. A. Rose, Director jener Fabrik, verdanke, liessen erkennen, dass die gefärbten Krystalle Aggregate von kleinen Octaëdern sind, welche an der Luft zu einem gelblichen Pulver verwittern, aber alle Versuche, sie durch Lösungsmittel von der grossen Masse der übrigen Salze zu trennen, schlugen fehl, weil sie aus der Auflösung nicht wieder erhalten werden konnten. Gleichzeitig fand aber mein damaliger Assistent, Hr. Schöne, dem ich die Untersuchung übertragen hatte, in jenen Krystallen einen Gehalt an Vanadinsäure, und ich überzeugte mich, dass in dem Gemenge viel phosphorsaures Natron enthalten sei. Später erhielt ich aus der Auflösung des Ganzen farblose und weisse Octaëder dieses Phosphats, deren

*) Von Hrn. Verfasser als Separatabdruck eingesandt. D. R.

Form und optisches Verhalten sie als regulär erkennen liessen.

Die für ein Natronphosphat neue Form bewog mich, das Salz näher zu untersuchen. Die Krystalle verwittern nicht; sie schmelzen bei etwa 100^0 in ihrem Krystallwasser, verlieren das Wasser vollständig aber erst beim Glühen. Das entwässerte Salz schmilzt in der Glühhitze.

Die Auflösung reagirt alkalisch, sie wird von Silbersalzen gelb gefällt und das Filtrat ist neutral. Ebenso verhält sich das geglühte Salz. Es ist demnach dreibasisches Phosphat.

Durch die Form und die Schmelzbarkeit in der Glühhitze unterscheidet es sich von dem von Graham beschriebenen $3\,NaO, PO^5 + 24\,aq$. Dieses Salz bildet dünne sechsseitige Prismen, die hexagonal oder rhombisch sind, und sintert nur, wie ich mich überzeugt habe, in starker Hitze zusammen.

Aber die Zersetzbarkeit durch Kohlensäure haben beide gemein. Aus der Auflösung der Krystalle beider schiesst an der Luft stets leicht verwitterndes gewöhnliches Phosphat $2\,NaO, PO^5 + 25\,aq$ an.

Die Krystalle enthalten 0,1 — 0,5 Proc. Chlornatrium. Sie gaben (als Mittel von sechs Versuchen) 20,36 Proc. Phosphorsäure und 28,12 Natron (Mittel von drei Bestimmungen). Bis 150^0 verloren sie 48,71, beim Glühen noch 2,46 Proc. Wasser.

Ihre Zusammensetzung:

Phosphorsäure	20,36 =	11,47	5
Natron........	28,12	7,26	3,16
Wasser.......	51,70	45,48	19,8
	99,65		

würde auf $3\,NaO, PO^5 + 20\,aq$ hindeuten (berechnet: 20,63 Phosphorsäure, 27,04 Natron, 52,32 Wasser).

Immer fand ich sehr kleine Mengen Vanadinsäure in diesem Phosphat, habe sie jedoch nicht näher bestimmt.

Diese Resultate habe ich schon vor längerer Zeit bekannt gemacht *). Später erschien eine Arbeit von Dr. Baumgarten **) über die vanadinhaltigen Salze des angegebenen Vorkommens. Auch ihm gelang es nicht, die rothen Krystalle vollkommen zu isoliren; er fand darin Phosphor-, Vanadin-, Arsen- und Kieselsäure, Fluor, Natron, Thonerde und Eisen. Er stellte das zuvor beschriebene Natronphosphat aus dem Salzgemenge gleichfalls dar und hat das Verdienst, darin einen Gehalt von 1,94 — 2,49 Procent Fluor nachgewiesen zu haben.

Hierdurch aufmerksam gemacht, habe ich das Salz gleichfalls in dieser Richtung untersucht und 2,89 Proc. Fluor gefunden, was den Natronüberschuss der Analysen und die Schmelzbarkeit des Salzes erklärt.

Baumgarten hat zugleich 0,5 Proc. Arseniksäure und etwa 1 Proc. Vanadinsäure in seinem Salze gefunden, welche, wie ich früher gezeigt habe, isomorphe Salze mit denen der Phosphorsäure bilden.

Bekanntlich hat Briegleb ein Salz = $NaFl + 3NaO, PO^5 + 24 aq$ ebenfalls in regulären Octaëdern erhalten. Baumgarten stellte aus gewöhnlichem phosphorsauren Natron, Natronhydrat und Fluornatrium reguläre Octaëder dar, welche die Zusammensetzung des Salzes aus den Sodalaugen besassen und 2,49 Proc. Fluor enthielten. In diesen Salzen ist 1 At. Fluornatrium gegen 2 At. $3NaO, PO^5$ enthalten.

Fluornatrium krystallisirt regulär; es hat also dieselbe Form wie

$NaFl + (3NaO, PO^5 + 24 aq)$ Briegleb

und

$NaFl + 2(3NaO, PO^5 + 19 aq)$ †) Baumgarten,

wobei die Differenz des Wassergehalts auffällt.

---

*) Monatsber. der k. Akad. der Wiss. zu Berlin, 1864, S. 680.

**) Ueber das Vorkommen des Vanadins in dem Aetznatron des Handels etc. Inaugural-Dissertation. Göttingen 1865.

†) 20 aq in meinen Versuchen.

Baumgarten hat sich auch viel Mühe gegeben, die Zusammensetzung der rothen vanadinhaltigen Octaëder zu ermitteln. Ausser den Bestandtheilen des Natron-Fluorphosphats fand er darin 3,65 Proc. Kieselsäure, 0,73 Schwefel und 0,33 Eisenoxydul, den Gehalt an Vanadinsäure aber = 1,92 Proc. Es ist noch nicht möglich, über die wahre Natur dieses mit den erwähnten isomorphen Salzes, welches NaO, SiO^2 zu enthalten scheint, ein sicheres Urtheil abzugeben.

Ueber die niederen Oxyde des Molybdäns;

von

Demselben.

Berzelius hat*) bekanntlich die von Bucholz angenommene Mehrzahl von Molybdänoxyden auf drei reducirt: Molybdänoxydul, Molybdänoxyd und Molybdänsäure. In der Molybdänsäure fand er, nach einem Versuche, wobei molybdänsaures Ammoniak durch salpetersaures Bleioxyd zersetzt wurde und nach Correction der damals benutzten Atomgewichte für Stickstoff und Blei, 47,68 Th. Molybdän verbunden mit 24 Th. Sauerstoff. Durch die späteren Versuche von Svanberg und Struve einerseits, von Berlin andererseits, ist die Zahl 46 an die Stelle von 47,68 getreten.

Molybdänoxyd, durch Erhitzen von molybdänsaurem Natron mit Chlorammonium bereitet, gab Berzelius beim Behandeln mit Salpetersäure 112,55 Proc. Molybdänsäure. Wenn diese nun auf 46 Molybdän 24 Sauerstoff enthält, so sind in 112,55 Th. 73,98 Th. Molybdän gegen 38,57 Sauerstoff enthalten, in dem Oxyd aber ist dieselbe Menge Metall mit 26,02 Sauerstoff verbunden. Da $^2/_3$ von 38,57 = 25,71 ist, so verhalten sich die

---

*) K. Vet. Acad. Handl. 1825. — Annal. der Chemie u. Pharm. Bd. 6. S. 331, 369.

Sauerstoffmengen in der Säure und im Oxyd = 3 : 2 = $1\frac{1}{2}$: 1.

Nach den neueren Versuchen von Uhrlaub*) ist aber Molybdänoxyd, welches auf die angeführte Art oder durch Erhitzen von molybdänsaurem Ammoniak dargestellt wird, stickstoff- und wasserstoffhaltig, d. h. es enthält etwas Molybdännitretamid. Dass dieser Umstand jedoch nur einen geringen Einfluss auf die Zusammensetzung des Oxyds hat, ergiebt sich aus den Versuchen von Svanberg und Struve**) und H. Rose†), wonach 100 Th. Molybdänsäure (= 34,28 Sauerstoff) bei gelindem Erhitzen in Wasserstoff, bis das Gewicht constant war, 11,65 Proc. und 11,72 Proc. Sauerstoff verloren, d. h. ein Drittel der Gesammtmenge.

Dasselbe Resultat habe ich erhalten. 2,97 Grm. Molybdänsäure verloren in Wasserstoff 0,353 = 11,88 Proc. (berechnet 11,43 Proc.).

Die niedrigste Oxydationsstufe, das Molybdänoxydul, welche nach Berzelius durch Reduction der Molybdänsäure durch Chlorwasserstoffsäure und Zink oder durch Behandlung von Molybdänchlorid (dem Oxyd entsprechend) mit Kaliumamalgam entsteht, ist von Berzelius nicht analysirt worden; er bemerkt, die Analysen hätten kein befriedigendes Resultat gegeben.

Der Molybdänsäure und dem Molybdänoxyd entsprechen zwei Schwefelverbindungen, in denen die Schwefelmengen mithin ebenfalls = 3 : 2 sind.

Diese Multipeln hatten Berzelius veranlasst, in der Molybdänsäure, deren Sättigungscapacität nach ihm zugleich $\frac{1}{3}$ ihres Sauerstoffs ist, 3 At. des letzteren anzunehmen und indem er in dem Oxydul 1 At. voraussetzte, die Oxydreihe des Molybdäns als

---

*) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 101. S. 624.
**) Journ. für prakt. Chem. Bd. 44. S. 257.
†) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. 75. S. 319.

Oxydul = MoO
Oxyd = MoO^2
Säure = MoO^3

festzustellen.

Schon im Jahre 1847 fand v. Kobell *), dass beim Kochen von natürlichem molybdänsauren Bleioxyd (Gelbbleierz) mit Chlorwasserstoffsäure und Kupfer eine braunrothe Auflösung entsteht von einem Molybdänoxyde, welches halb so viel Sauerstoff als die Säure enthält, also Mo^2O^3, welches eben sowohl eine eigene Oxydationsstufe, als eine Verbindung von Oxydul und Oxyd, $MoO + MoO^2$, sein konnte. Svanberg und Struve haben in ihrer Arbeit ausgeführt, dass 100 Th. Molybdänsäure, während 9 Stunden in Wasserstoff der stärksten Hitze einer Lampe mit doppeltem Luftzuge ausgesetzt, 17,3 Proc. Sauerstoff verloren hatten, d. h. die Hälfte; sie betrachten aber den grauen, metallisch glänzenden Rückstand als MoO, MoO^2 oder vielmehr als $3\,MoO + MoO^3$, wobei es auffallend erscheint, dass sie daran den Schluss reihen: die Molybdänsäure lasse sich hiernach in Glasgefässen durch Wasserstoff nur bis zu dem niedrigsten Oxyde, nicht zu Metall reduciren, da ja doch jenes nach Berzelius das Oxydul MoO und der Verlust der Molybdänsäure = $^2/_3$ ihres Sauerstoffs hätte sein müssen.

Als Blomstrand **) versuchte, nach Berzelius' Angabe das dem Oxydul entsprechende Chlorür MoCl darzustellen, fand er, dass dieser Körper das Sesquichlorid Mo^2Cl^3 ist und dass dieselbe Verbindung oder die entsprechende Oxydationsstufe bei der Reduction der Molybdänsäure durch Chlorwasserstoffsäure und Zink entsteht, so dass die Angaben Berzelius' über das Oxydul und dessen Salze auf dieses Sesquioxyd zu beziehen und die Molybdänoxyde

---

*) Journ. für prakt. Chemie, Bd. 41. S. 158.
**) Ebendas. Bd. 71. S. 453.

Sesquioxyd $= Mo^2O^3$
Bioxyd $= Mo\ O^2$
Säure $= Mo\ O^3$

mit dem Sauerstoffverhältniss $= 1\frac{1}{2}:2:3 = 3:4:6$ sind.

Das durch Ammoniak gefällte Hydrat des Sesquioxyds ist $= Mo^2O^3 + 3$ aq.

Die Eigenschaften der Salze vom Sesquioxyd (Oxydul Berzelius) und vom Bioxyd (Oxyd) sind sehr ähnliche; unter den Verbindungen mit Sauerstoffsäuren giebt es kaum krystallisirbare; ihre Auflösungen oxydiren sich an der Luft mehr oder minder leicht zu Molybdänsäure.

Ich habe die im Vorstehenden zusammengestellten Angaben über das Sesquioxyd des Molybdäns durch einige Versuche geprüft und zugleich das Verhalten des metallischen Molybdäns zu der Auflösung von Molybdänsäure in Chlorwasserstoffsäure näher untersucht.

Die vollständige Reduction der Molybdänsäure in Wasserstoffgas erfordert keine Weissglühhitze; sie erfolgt in einem Platinrohr über einer Gaslampe bei Quantitäten von einigen Grammen in 2 bis 3 Stunden.

2,97 Grm. Molybdänsäure verloren 1,019 = 34,31 Procent (berechnet 34,28 Proc.).

Kann man bei analytischen Arbeiten einen derartigen Apparat mit einem Platinschiffchen benutzen, so möchte die vollständige Reduction der von H. Rose empfohlenen partiellen zu Bioxyd noch vorzuziehen sein, weil letztere das genaue Einhalten einer bestimmten niederen Temperatur und öfteres Wägen erfordert. Auch hat mir bei eigenen Versuchen dieser Art geschienen, dass der Inhalt des Gefässes, selbst wenn das Gewicht sehr nahe das richtige war, kein homogener, sondern unterhalb grau, oben braun aussah, also vielleicht unten schon weiter reducirt war, oben noch etwas Molybdänsäure enthielt.

I. Reduction der Molybdänsäure durch Zink.

Statt reiner Molybdänsäure wurde ein krystallisirtes Ammoniaksalz angewandt, welches 82,36 Proc. Molybdänsäure enthielt.

2,194 Grm. in Wasser gelöst, mit Chlorwasserstoffsäure und Zink digerirt, gaben eine dunkelbraune Flüssigkeit, aus welcher sich zuletzt der grösste Theil des Oxyds in Flocken niederschlug. Nachdem durch einen Zusatz von Säure dies sowohl, als das überschüssige Zink aufgelöst worden, verdünnte man die braune Flüssigkeit bis zu einem bestimmten Volum und benutzte abgemessene Mengen zur volumetrischen Bestimmung mittelst übermangansauren Kalis. Hierbei geht die Farbe der Flüssigkeit in Grün über, bevor sie verschwindet, und ein geringer Ueberschuss des Mangansalzes die vollständige Oxydation des entstandenen niederen Molybdänoxyds zu Molybdänsäure nachweist. Es wurden 169 C.C. einer Chamäleonlösung verbraucht, welche dem auf Eisen gestellten Titre zufolge 0,3044 Sauerstoff entsprachen.

Da nun 2,194 Ammoniumsalz = 1,807 Molybdänsäure waren und diese = 0,6196 Sauerstoff sind, die Hälfte desselben = 0,3098 sehr nahe der gefundenen Menge entspricht, so beweist der Versuch, dass die Molybdänsäure durch Chlorwasserstoffsäure und Zink zu Molybdänsesquioxyd reducirt wird, nicht aber zu Oxydul, wie Berzelius angenommen hatte.

Für 100 Theile Molybdänsäure =

			gefunden
Molybdän...	65,72		
Sauerstoff...	34,28	$^1/_2 = 17,14$	16,85
	100.		

II. Reduction der Molybdänsäure durch Kupfer.

Berzelius hat, wohl ohne analytische Versuche zu machen, die Bildung von Molybdänbioxyd (MoO^2) hierbei angenommen.

A. Gelbbleierz. v. Kobell fand in zwei Ver-

suchen, dass aus 100 Th. beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure von einer gewogenen Menge Kupfer so viel aufgelöst wird, dass der der Molybdänsäure entzogene Sauerstoff 6,39 und 6,54 Proc. betrug. Da 100 Th. molybdänsaures Bleioxyd 38,55 Molybdänsäure = 13,22 Sauerstoff enthalten, dessen Hälfte = 6,61 ist, so beweisen die Versuche die Reduction zu Mo^2O^3 sehr genau.

Ich fand bei Anwendung von 2,151 Gelbbleierz 1,072 Kupfer aufgelöst, entsprechend 0,135136 Sauerstoff = 6,28 Procent.

B. Molybdänsaures Ammoniak. Das hierzu benutzte Salz enthielt 82,36 Proc. Molybdänsäure.

a) 1,731 = 1,693 Kupfer = 0,2136 Sauerstoff
b) 1,265 = 1,44 „ = 0,1817 „
a = 1,4256 Molybdänsäure
b = 1,0449 „

Hiernach haben 100 Th. Molybdänsäure an Sauerstoff verloren:

a) 14,98 Proc.
b) 17,39 „

Die berechnete Menge ist 17,14 Proc.

C. Molybdänsäure.

a) 0,98 erhitzte pulverige Säure, mit Chlorwasserstoffsäure und sodann mit Kupfer gekocht, ergaben 1,347 aufgelöstes Kupfer = 0,17 Sauerstoff.

b) 0,45 sublimirte Säure = 0,461 Kupfer = 0,08 Sauerstoff.

Oder 100 Th. Säure haben an Sauerstoff verloren:

a = 17,35 Proc. *b* = 17,77 Proc.

Die Molybdänsäure wird mithin an und für sich sowohl, als auch in Verbindung mit Basen durch Chlorwasserstoffsäure und Kupfer oder Zink der Hälfte ihres Sauerstoffs beraubt und in Sesquioxyd verwandelt.

III. Reduction der Molybdänsäure durch Molybdän.

Erhitzt man eine Auflösung von Molybdänsäure oder von molybdänsaurem Ammoniak in Chlorwasserstoffsäure

mit metallischem Molybdän, wie es durch Reduction in Wasserstoff erhalten wird, so entsteht eine dunkelbraunrothe Auflösung, welche der des Sesquioxyds vollkommen gleicht. Dem Eintreten der braunen Farbe geht die einer schön blauen voran, von der Bildung von molybdänsaurem Molybdänoxyd herrührend.

Berzelius hat auch hier die Bildung von Molybdänbioxyd (MoO^2) angenommen, da er jedoch keine analytische Belege dafür mitgetheilt hat, so schien es erforderlich, den Vorgang näher zu prüfen.

a) Eine grössere Menge Molybdänsäure wurde auf die angeführte Art in einem verschlossenen Kolben mehre Tage in der Wärme behandelt; zuletzt wurde das Ganze einige Zeit im Kochen erhalten, verdünnt, von dem unaufgelösten Metall klar ab- und in eine Messflasche gegossen.

100 C.C. der Auflösung, mit Salpetersäure abgedampft, gaben 2,1925 Molybdänsäure.

100 C.C. wurden stark verdünnt und mit übermangansaurem Kali volumetrisch behandelt, wobei die Flüssigkeit vorübergehend grün wurde. Im Mittel von drei Versuchen wurde so viel verbraucht, dass dadurch 0,1073 Sauerstoff angezeigt wurden, welche zu Verwandlung des Oxyds in Säure erforderlich waren; mithin mussten in dem ersteren enthalten sein:

Molybdän....	1,4695	=	46
Sauerstoff....	0,6157		19,2

Diese Zahlen entsprechen dem Verhältniss

$$Mo^5O^{12} = 3\,MoO^2 + 2\,MoO^3$$
$$= Mo^2O^3 + 3\,MoO^3.$$

b) 6,174 Grm. molybdänsaures Ammoniak = 5,0997 Molybdänsäure wurden mit einer gewogenen Menge Metall in ähnlicher Art behandelt; das unaufgelöste und in Wasserstoff stark geglühte Metall wurde gewogen, wobei sich ergab, dass 1,111 sich aufgelöst hatten. Die braune Auflösung verbrauchte im Mittel eine Menge übermangansauren Kalis = 0,5954 Sauerstoff.

Da 5,0997 Molybdänsäure = 3,3513 Molybdän und 1,7484 Sauerstoff sind, so enthielt die Oxydauflösung

			At.
Molybdän....	4,4623 =	46	4
Sauerstoff....	1,7484	18,2	9

Die Quantitäten des Metalls in der Säure und die aufgelöste verhalten sich = 3,3513 : 1,111 = 46 : 15,3 = 3 : 1.

Ferner verlangen 4,4623 Molybdän 2,328 Sauerstoff, um Molybdänsäure zu bilden. Es sind aber 2,328 minus 1,748 = 0,58 Sauerstoff (gefunden 0,595), d. h. 1/4 des Ganzen.

Hieraus würde folgen, dass 3 At. Molybdänsäure 1 At. Molybdän aufgenommen und die Verbindung

$$Mo^4O^9 = 3\,Mo\,O^2 + Mo\,O^3$$
$$= Mo^2O^3 + 2\,Mo\,O^3$$

gebildet haben.

c) 1,865 molybdänsaures Ammoniak = 1,536 Molybdänsäure nehmen in gleicher Art 0,421 Metall auf. Da 1,536 = 1,009 Molybdän + 0,527 Sauerstoff sind, so enthielt die Verbindung:

			At.
Molybdän....	1,43 =	46	1
Sauerstoff....	0,527	16,9	2,1.

Die beiden Mengen Molybdän verhalten sich = 1 : 0,4 = 5 : 2, so dass 5 At. Säure 2 At. Metall aufgenommen und sich in

$$Mo^7O^{15} = 6\,Mo\,O^2 + Mo\,O^3$$
$$= 2\,Mo^2O^3 + 3\,Mo\,O^3$$

verwandelt hätten.

Die braune Auflösung erforderte eine Quantität übermangansauren Kalis = 0,204 Sauerstoff, was mit der Differenz

0,746 Sauerstoff für 1,43 Mo
− 0,527
0,219

ziemlich übereinstimmt.

Eine schon früher aus Molybdänsäure, Chlorwasserstoffsäure und metallischem Molybdän bereitete braune Oxydauflösung, worin dieses Oxyd die Zusammensetzung Mo^2O^5 zu haben schien, wurde von Neuem mit Molybdän anhaltend digerirt und gekocht.

200 C.C. gaben beim Abdampfen und Behandeln des Rückstandes mit Salpetersäure 0,75136 Molybdänsäure.

Eine gleiche Menge bedurfte im Mittel so viel übermangansauren Kalis, dass dies = 0,0841 Sauerstoff war.

Das Oxyd der braunen Auflösung bestand hiernach aus:

Molybdän...	0,4937	=	46
Sauerstoff...	0,1735		16

d. h. es war genau Bioxyd, MoO^2.

Wenn nun die drei früheren Versuche etwas mehr Sauerstoff gegeben haben, so rührte dies von einer nicht ganz vollständigen Reduction her.

Die Resultate der angeführten Versuche beweisen, dass die Wirkung des Molybdäns auf die Molybdänsäure eine andere ist, als die des Zinks oder Kupfers, und dass es nicht Sesquioxyd, sondern Bioxyd bildet, wie schon Berzelius behauptet hat.

Die beiden letzten Versuche ergeben in 100 Th. des Oxyds:

c) 73,07 Metall
d) 74,0 „
(berechnet 74,2).

Gegen die Annahme, das Bioxyd sei eine Verbindung von $Mo^2O^3 + MoO^3$, spricht, dass jene braunen Auflösungen von Ammoniak gefällt werden; der Niederschlag, welcher wie Eisenoxydhydrat aussieht, ist das Hydrat des Bioxyds und im Filtrat ist ein wenig Molybdänsäure enthalten.

Ich habe versucht, diesen Niederschlag zu analysiren, was indessen mit Genauigkeit nicht ausführbar ist, da er an der Luft sich höher oxydirt und blau wird, deshalb gaben die Versuche, deren Details ich hier übergehe, Resultate zwischen MoO^2 und Mo^2O^5. Dass dieser Nie-

derschlag aber das in der braunen Auflösung enthaltene Oxyd wirklich darstellt, davon habe ich mich überzeugt, indem ich die in ihm enthaltene Menge Molybdän mit derjenigen verglich, die in dem Filtrat als Molybdänsäure sich findet. Letztere war in einem Versuche $^1/_{11}$, in einem anderen $^1/_{17}$ der im Ammoniakniederschlage enthaltenen.

Es bedarf kaum der Bemerkung, dass die braune Auflösung des Molybdänoxyds an der Luft allmälig heller wird, indem sich letzteres zu Molybdänsäure oxydirt. Hierbei entsteht die blaue intermediäre Verbindung nicht. Es ist mir nicht geglückt, durch Auflösen des Hydrats von Molybdänoxyd in zweifach-oxalsaurem Kali ein krystallisirtes Doppelsalz zu erhalten.

IV. Blaues Molybdänoxyd.

Es ist bekannt, dass sich bei der Reduction der Auflösungen von Molybdänsäure durch das Metall selbst oder durch Zink etc. zuerst eine intensiv blaue Flüssigkeit bildet, in welcher ein molybdänsaures Molybdänoxyd enthalten ist. Berzelius fand diesen Körper, den er aus molybdänsaurem Ammoniak und Molybdänchlorid darstellte und mit Salmiaklösung auswusch, $= Mo^5O^{14} = MoO^2 + 4\,MoO^3$ zusammengesetzt.

Ich habe die blaue Verbindung durch Vermischen der im Vorigen untersuchten braunen Auflösung von MoO^2 mit einer solchen von Molybdänsäure in Chlorwasserstoffsäure dargestellt. Der Niederschlag wurde mit einem Gemisch von Alkohol und Salmiaklösung ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

a) 1,752 verloren beim Erhitzen unter Luftabschluss 0,322 Wasser (mit Spuren von Ammoniak und Salmiak). Der braune Rückstand = 1,43 lieferte 1,514 Molybdänsäure.

b) 2,154 verloren 0,402 und der Rückstand = 1,752 gab 1,8196 Molybdänsäure.

Hiernach besteht dieser Rückstand aus:

	a	*b*
Molybdän	69,6	68,25
Sauerstoff	30,4	31,75
	100	100.

Dies ist die Verbindung Mo^2O^5:

2 At. Molybdän	= 92	= 69,7
5 „ Sauerstoff	= 40	= 30,3
	132	100.

Die wasserhaltige Verbindung besteht aber aus:

	a	*b*
Molybdän....	56,81	55,51
Sauerstoff....	24,81	25,93
Wasser......	18,38	18,66
	100	100

und ist folglich $Mo^2O^5 + 3$ aq.

berechnet

2 At. Molybdän	= 92	= 57,86
5 „ Sauerstoff	= 40	= 25,16
3 „ Wasser	= 27	= 16,98
	159	100.

Da man nicht im Stande ist, einen solchen Körper vollkommen rein darzustellen, so wird das Resultat der Analyse der Rechnung nicht genau entsprechen.

Die blauen Molybdänverbindungen werden durch starke Basen in Molybdänsäure und Molybdänbioxyd zersetzt. Es ist daher weniger angemessen, die hier beschriebene Verbindung

$$(Mo\,O^2 + Mo\,O^3) + 3\text{ aq}$$

als

$$(Mo^2O^3 + 4\,Mo\,O^3) + 10\text{ aq}$$

anzusehen, wiewohl bei diesem etwas grösseren Wassergehalt 56,79 Molybdän, 24,69 Sauerstoff und 18,52 Wasser vorhanden sein müssten, was den Analysen näher kommt.

Bei langem Stehen des Gemisches aus Molybdänchlorid und molybdänsaurem Ammoniak bemerkt man unter dem blauen Niederschlage einen Absatz von braunen Krystallen, welche sich durch Waschen mit Alkohol absondern und bei ihrer Kleinheit nur erkennen lassen, dass sie schiefwinklige Hexaëder sind. Sie sind mit brauner Farbe durchsichtig, lösen sich leicht in Wasser auf, die gelbliche Auflösung erscheint aber trübe, wahrscheinlich durch Absatz von Molybdänbioxyd, welches sich in braunen Flocken absetzt. Silbersalze geben einen gelben, in Salpetersäure leichtlöslichen Niederschlag. Bei Luftaus-

schluss erhitzt, entwickeln die Krystalle Wasser und Ammoniak und hinterlassen einen dunkelblauen Rückstand, der sich beim Rösten in reine Molybdänsäure verwandelt.

a) 1,291 hinterliessen 1,022 und diese gaben 1,0425 Molybdänsäure. Hieraus folgt zunächst, dass diese blaue Verbindung aus 3 At. Molybdän und 8 At. Sauerstoff besteht, Mo^3O^8:

	berechnet		gefunden
3 Mo	= 138	= 68,31	67,02
8 O	= 64	= 31,69	
	202	100.	

Sie ist $= MoO^2 + 2\,MoO^3$ und steht zwischen der von Berzelius untersuchten und der von mir zuvor beschriebenen.

b) 0,417 gaben mit Platinchlorid einen Niederschlag, der beim Glühen 0,078 Platin hinterliess, was 0,02048 Ammoniumoxyd entspricht.

Der braune krystallisirte Körper enthält also:

Molybdän	53,83
Sauerstoff	25,33
Ammoniumoxyd	4,91
Wasser	15,93
	100.

Er lässt sich als ein Doppelsalz von molybdänsaurem Molybdänoxyd und zweifach-molybdänsaurem Ammoniumoxyd betrachten:

$$[2\,(MoO^2 . MoO^3) + (AmO . 2\,MoO^3)] + 9\,aq.$$

6 At.	Molybdän	= 276	= 54,01
16 „	Sauerstoff	= 128	= 25,05
1 „	Ammoniumoxyd	= 26	= 5,09
9 „	Wasser	= 81	= 15,85
		511	100.

Es mag hier daran erinnert werden, dass Blomstrand zwei Acichloride beschrieben hat, welche den von mir gefundenen blauen Verbindungen entsprechen.

Mittheilungen von der landwirthschaftlichen Versuchsstation an der Universität Jena *).

Ueber die Bestimmung der von festen Körpern absorbirten Gasarten;

von
Professor Dr. E. Reichardt in Jena.

Schon längst war es eine fühlbare Lücke bei der Betrachtung des Verhaltens des Bodens zu der Pflanze, oder, bei dem weitesten Gesichtspuncte, in dem Verhalten fester Körper zu den umgebenden Gasarten, hier auch nirgends die Spur einer vergewissernden Andeutung zu finden.

Die fast einzigen und anerkannten Untersuchungen von de Saussure betreffen umgekehrt das Verhalten eines bestimmten Körpers, z. B. der Kohle, zu verschiedenen Gasarten, oder schliessen sich im Allgemeinen den längst beliebten Untersuchungen über das Absorptionsvermögen einer Substanz für Gasarten an. Dass diese Untersuchungen nichts zu thun haben mit dem Gesichtspuncte, von welchem ich mir hier erlaubte, Versuche anstellen zu lassen, wird wohl Jedem einleuchten, welcher mit Aufmerksamkeit und Einsicht die mühevollen Experimente verfolgt, wie sie mit unermüdlichem Fleisse Herr Blumtritt ausgeführt hat und augenblicklich noch vermehrt.

Während die Methode, feste Substanzen in ihrem Absorptionsvermögen von Gasen zu untersuchen, längst erkannt und sehr leicht festzustellen war, indem sie mit ähnlichen Versuchen bei Flüssigkeiten übereinstimmten, so war der hier zu befolgende Weg ohne brauchbaren Vorgang. Regnault untersuchte die von Wasser absorbirten Gasarten und bestimmte dieselben in einer gewissen Menge durch Kochen oder durch Austreiben der Gase

*) Von Hrn. Verf. im Separatabdruck eingesandt. D. R.

durch die Siedehitze. Die ersten Versuche wurden dem folgend hier ebenso angestellt, allein sehr bald die Unbrauchbarkeit eingesehen. Wie Blumtritt im Eingange seiner Arbeit angegeben, entweicht 1) schon bei dem Einbringen der festen Stoffe in Wasser Gas, welches der Bestimmung entgeht; 2) werden leichtere Stoffe, wie Thon, Kreide u. s. w., mit übergerissen; 3) tritt zu häufig eine Zertrümmerung der Gefässe ein, welche zum Mindesten das Resultat unbrauchbar macht und 4) wurde endlich durch die mitgetheilten Versuche erwiesen, dass selbst gekochtes oder ganz frisch destillirtes Wasser sehr verschiedene Mengen von Gasen enthalten, je nach den äusseren Verhältnissen, welche wenigstens nicht so leicht erkennbar sind, um der Berechnung dienen zu können. Bei einem Versuche, der Constitution des Apparates dadurch mehr Beweglichkeit zu geben, dass zwischen den Röhren Kautschuk eingeschaltet wurde, ergab sich sogar das schliesslich nicht besonders auffällige Resultat, dass bei den etwas höheren Druckverhältnissen dieses Material sehr gut den Durchgang von Luft gestattete und so diese Anwendung unmöglich machte. Mögen diese Andeutungen genügen, um hinzuweisen, dass nicht nur wenige Versuche nöthig waren, um den einfachen Apparat zu begründen, welcher in vorstehender Arbeit sich angegeben findet. Die Erhitzung im Paraffinbade eignet sich nicht nur durch die leichte und angenehme Handhabung, wie auch durch die so erreichte höhere Temperatur, fast um die Hälfte höher, als die sonst gebräuchliche Temperatur des siedenden Wassers.

So zahlreich übrigens diese ersten Versuche sind, welche hier der Oeffentlichkeit übergeben wurden, so sind dieselben jedoch immerhin als die ersten noch mannigfach mangelhaften zu bezeichnen und mögen spätere Analysen auch genauere Resultate ergeben, so genügt es vor der Hand, die Bahn gebrochen zu haben, um auf diese so wichtigen Verhältnisse aufmerksam zu machen und den Weg der Untersuchung angedeutet zu haben.

Mögen diese Versuche eine eigentliche Physik des Bodens begründen helfen! Dennoch möchte ich die schon gewonnenen Resultate nicht unterschätzen, wovon die folgende, genauere Besprechung zeugen wird, worin jedoch der besseren Einsicht wegen nur die schliesslich gewonnenen Zahlen Erwähnung finden.

Wie gewöhnlich allmälig Verbesserungen und Vervollkommnungen in der Methode erkannt werden, so wurde auch hier erst später die gleichzeitige, annähernde Volumbestimmung des festen Körpers mit angegeben, d. h. die zur Analyse dienende Glasröhre wurde bis zu 5 oder 10 Cubikcentim. Inhalt mit Substanz möglichst dicht durch wiederholtes Aufklopfen gefüllt, worauf sich dann die betreffenden Angaben beziehen.

Kohlen. Es ist bekannt, dass die Kohlen ein sehr starkes Absorptionsvermögen für Gase besitzen und basirt diese Kenntniss auf den anerkannten Untersuchungen von de Saussure. Berzelius theilt dieselben folgend mit*):

„de Saussure stellte seine Versuche mit Buchsbaumkohle an, die er nach starkem Glühen unter Quecksilber ablöschte. Sie absorbirte, bei + 12° R. und 26,895″ Barometerstand, von nachfolgenden Gasen so viel mal ihr eigenes Volum, als die beigesetzten Zahlen anzeigen; nämlich:

Ammoniakgas......	90	Chlorwasserstoffsäure..	85
schwefligsaures Gas...	65	Schwefelwasserstoffgas	55
Sickoxydulgas.........	40	Kohlensäuregas...	35
Kohlenwasserstoff, C^4H^4	35	Kohlenoxydgas.......	9,42
Sauerstoffgas......	9,25	Stickgas...........	7,5
Wasserstoffgas.........	1,75	Stickoxydgas.........	38

„Nach 24 Stunden hört alle Absorption auf, ausgenommen beim Sauerstoffgas, welches unaufhörlich, jedoch im abnehmenden Verhältniss eingesogen wird und dabei kohlensaures Gas bildet, welches die Kohle an sich behält. Dessenungeachtet geht die Absorption des Sauer-

*) Lehrbuch der Chemie. 1833. Bd. I. S. 281.

stoffgases in einem ganzen Jahre nicht weiter, als bis ungefähr zum 14fachen Volumen der Kohle."

„Ist die Kohle von Feuchtigkeit durchdrungen, so vermindert sich ihr Vermögen, Gase einzusaugen, um ein Bedeutendes, so dass sie nunmehr nicht halb so viel mehr aufnehmen kann; und giesst man Wasser auf eine mit Gas gesättigte Kohle, so lässt sie einen Theil davon wieder fahren. Vom kohlensauren Gase lässt die Kohle 17 Volumina fahren und behält nur 18 zurück; vom Sauerstoff giebt sie $3^1/_4$, vom Stickgase $6^1/_2$, vom Wasserstoffgase $1^1/_{10}$ Volumina wieder von sich, das Uebrige bleibt in der feuchten Kohle zurück."

Diese deshalb wörtlich gegebenen Notizen umfassen so ziemlich unsere heutigen Kenntnisse dieses Verhaltens. Es leuchtet wohl ein, dass ein derartiges Verhältniss einer Kohle zu einem bestimmten Gase nicht auf die Umstände bei gleichzeitiger Gegenwart mehrerer übertragen werden kann, nicht auf die Einwirkung des Gemisches der Atmosphäre mit den schwankenden Feuchtigkeitsgraden. Die Absorptionszahlen der hier besonders wichtigen Gase sind in der obigen Zusammenstellung mit gesperrt gedruckten Namen hervorgehoben.

Die Prüfungen des Herrn Blumtritt gingen von der zufällig vorhandenen Glühkohle des Laboratoriums, meistens Fichtenkohle, aus und zu bestimmten, selbst bereiteten Kohlensorten über, unmittelbar anschliessend auch zur Thierkohle.

100 Grm. der Substanz ergaben an C. C. Gas:

	I.	II.	III.
Gewöhnliche Holzkohle.......	111,40	217,02	—
Dieselbe angefeuchtet und unvollständig getrocknet...	196,58	106,09	117,66
Kohle von *Populus pyramidalis*	485,06	442,03	473,77
„ „ *Fraxinus excelsior*..	375,38	519,54	424,08
„ „ *Alnus glutiosa*	259,37	378,11	214,74
Thierkohle, fein gepulvert....	99,90	72,38	81,03
„ mit Salzsäure behandelt	220,62	151,59	161,83

oder 100 Volumina Kohle gaben an Volumen Gas:

Gewöhnliche Holzkohle.......	?	?	?
Dieselbe befeuchtet und unvollständig getrocknet......	80,6	47,0	49,3
Kohle von *Populus pyramidalis*	?	177,7	213,2
„ „ *Fraxinus excelsior*..	144,9	180,8	151,4
„ „ *Alnus glutinosa*....	99,6	150,2	80,1
Thierkohle, fein gepulvert....	107,0	76,0	91,0
„ mit Salzsäure behandelt	128,8	85,5	92,5

Da diese Versuche darauf hinausgingen, die gewöhnlichen Absorptionsverhältnisse zu erforschen, so konnten natürlich nur luftfeuchte Kohlen Anwendung finden, dies erklärt demnach, auch gemäss den Untersuchungen de Saussure's, die weit geringeren Gasmengen. Alle diese Resultate sind, besonders auf Volumina bezogen, sehr bedeutend niedriger, als de Saussure bei den einzelnen Gasarten erhielt. Die Erwärmung geschah stets im Paraffinbade, bis zu 140° C. steigend und wirkte diese Temperatur während dem eigentlichen Austreiben der Gase ununterbrochen auf die Substanz ein. Trotzdem wurden nicht allein hier bei der Kohle, sondern auch bei anderen Substanzen, bei äusserlich ganz gleichem Material, sehr ungleiche Mengen von Gas erzielt, z. B. bei den ersten Versuchen mit Thierkohle, oder auch bei der gewöhnlichen Holzkohle. Erklärungen über solche Verschiedenheiten sind am Ende leicht zu geben, aber schwer zu beweisen, ob dieselben auch wirklich, z. B. in der zufällig verschiedenen Porosität u. s. w. begründet wären.

Die Gase wurden auf folgende Theile untersucht und bestanden in 100 Volumtheilen aus:

		Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd
Gewöhnliche Holzkohle.........	I.	100	0	0	0
	II.	100	0	0	0
Dieselbe mehr feucht...........	I.	—	0	—	—
	II.	—	2,12	9,15	—
	III.	85,60	—	—	3,13
Kohle von *Populus pyramidalis*.	I.	—	0	—	—
	II.	83,46	0	16,54	—
	III.	83,54	0	16,46	0

		Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd
Kohle von *Fraxinus excelsior* ...	I.	76,27	14,63	9,10	—
	II.	—	15,04	—	—
	III.	75,96	14,94	9,10	0
Kohle von *Alnus gultinosa*	I.	—	0	5,42	—
	II.	—	0	—	—
	III.	88,27	0	5,42	6,31
Thierkohle	I.	—	0	—	—
	II.	55,74	0	44,26	0
	III.	52,64	0	47,36	—
Mit Salzsäure behandelt	I.	—	0	—	—
	II.	93,58	0	6,42	—
	III.	93,61	0	6,37	0

Auch auf den Gehalt an Ammoniak und Salpetersäure wurde Rücksicht genommen, jedoch nur ein Mal und zwar bei der frisch dargestellten Kohle von *Populus pyramidalis* 0,042 Proc. Ammoniak gefunden, Salpetersäure, wie auch denkbar, nie.

Wie aus den in der vorhergehenden Abhandlung von Blumtritt speciell gegebenen Untersuchungen leicht ersehen werden kann, wurde die An- oder Abwesenheit des Sauerstoffs nie durch ein Experiment für erwiesen genommen, sondern sowohl die Verpuffung, wie die Absorption durch Pyrogallussäure fanden stets sich controlirende Verwendung. 0 bedeutet demgemäss in der gegebenen und den folgenden Zusammenstellungen das Resultat eines Experimentes ohne Erfolg; wo dagegen ein Strich gegeben ist, wurde die Prüfung auf die rubrificirte Substanz nicht vorgenommen, z. B. bei Bestimmung der Kohlensäure und des Kohlenoxydes ist in demselben Versuche nicht gleichzeitig der Sauerstoff ermittelt worden u. s. w.

Die stets hervortretenden Mengen des Stickstoffs sind wohl zuerst auffällig, aber nicht mehr, wenn man alle diese vielfältigen Versuche durchgesehen hat, da fast überall ein bedeutendes Uebermass, weit grösser, als in der atmosphärischen Mischung nachgewiesen wird. Bei der gewöhnlichen Holzkohle wurde sogar nur Stickstoff gefunden, spätere Wiederholungen ergaben noch Kohlen-

säure, allein die Gase bei der Kohle von *Alnus glutinosa* oder der mit Salzsäure behandelten Thierkohle enthielten erstere 88,3 Vol. Proc. Stickstoff, letztere sogar 93,6 Proc., demnach sehr annähernde Resultate.

Ist die Menge des Sauerstoffs zu gering, gegenüber den anderen Gasarten, so entscheidet die Verpuffung mit Wasserstoffgas natürlich nicht mehr, sondern diese geringen Quantitäten werden nur durch Absorption mit Pyrogallussäure ermittelt, weshalb der eine Versuch vielleicht keinen, der zweite eine kleine Menge von Sauerstoff erweist.

Höchst interressant ist aber jedenfalls die fast gänzliche Abwesenheit von Sauerstoff bei den Kohlen überhaupt, nur bei der frischgeglühten Kohle von *Fraxinus excelsior* findet sich eine bedeutende Menge, ein wenig auch bei der befeuchteten, gewöhnlichen Holzkohle. Zwei Mal, nämlich bei der befeuchteten Kohle und bei der Kohle von *Alnus glutinosa* wurde Kohlenoxydgas gefunden, bei den anderen Kohlen dagegen nicht. Eben so beachtenswerth sind die bedeutenden Veränderungen, welche die Thierkohle in den absorbirten Gasarten erleidet, sobald ihr durch Säure der grösste Theil der Aschenbestandtheile entzogen ist, besonders in Hinsicht auf die Kohlensäure.

Selbst innerhalb der verschiedenen Arten der frisch dargestellten Holzkohlen sind sehr erhebliche Verschiedenheiten erwiesen. Die Kohlen von *Populus pyramidalis* und *Alnus glutinosa* enthalten keinen Sauerstoff, diejenigen von *Fraxinus excelsior* auffallend viel, jedoch ist zu bedenken, dass schliesslich eine sehr kurze, oder verschieden lange Berührung mit der Atmosphäre ganz andere Resultate ergeben kann. Eben so verschieden zeigen sich die Mengen der Kohlensäure. Das Vorkommen und die Erzeugung derselben stehen im innigen Zusammenhange mit den schönen, neuen Untersuchungen von F. Varrentrapp über die Oxydation der möglichst

reinen Steinkohlen oder Braunkohlen *). Derselbe beweist, dass sich bei allen Temperaturen über 0⁰—180⁰ aus den genannten Kohlen Kohlensäure bei Einwirkung der Luft erzeugt, je mehr, je höher die Wärmegrade. Varrentrapp beweist ferner die gleiche Bildung der Kohlensäure bei Sägespänen, auch bei Gartenerde. Eine Wärme von 12⁰ genügte, um bei Gartenerde durch Ueberleiten von nicht trockener Luft Kohlensäure in Menge zu erzeugen, dagegen sank diese Bildung bei 0⁰ auch fast auf Null zurück. Auf die Anwesenheit von Kohlenoxydgas scheint Varrentrapp nicht geprüft zu haben.

Endlich wurde ein Kohlencylinder nach frischem Glühen unter Sauerstoff gebracht, derselbe wog 0,830 Grm. und absorbirte 1,5 C. C. Gas in 24 Stunden. Genau dieselbe Menge Sauerstoff wurde bei der sofort folgenden Untersuchung wieder gefunden, so dass ein so rascher Uebergang in chemische Verbindung, wie nicht denkbar, auch nicht nachweisbar war.

Vergleicht man jedoch diese so mannigfachen Resultate der von den Kohlen aufgenommenen Gase mit den Bestimmungen von de Saussure über das Verhalten möglichst gasfreier Kohlen und zwar der Buchsbaumkohle zu bestimmten Gasen, so treten sehr gewichtige Aenderungen hervor. Die grösste Menge gewährt hier immer der Stickstoff, von welchem nach de Saussure die gasfreie Kohle verhältnissmässig sehr wenig aufnimmt, mehr wird Sauerstoff absorbirt, unsere Resultate ergeben grossentheils gar keinen. Ferner absorbirt die Kohle viel Kohlensäure, bis zu dem 35fachen Volumen, hier sind sehr schwankende Mengen gefunden worden, jedoch nicht zu vergleichen mit diesen unverhältnissmässig grossen Quantitäten. Am meisten absorbirt die Kohle Ammoniakgas und unter den gewöhnlichen Verhältnissen enthält sie fast nichts oder nur Spuren davon.

*) Dingler's polyteschn. Journ. 1865. Bd. 175. S. 156 und Bd. 178. S. 379.

Dem Verhalten der Kohlen reihet sich am besten die Untersuchung über den Torf an:

Torf. Zu den Versuchen diente ein Holztorf aus hiesiger Gegend, dessen Zusammensetzung und sonstigen Verhältnisse schon bekannt sind *). Derselbe enthielt bei früheren Untersuchungen im lufttrockenen Zustande

0,335 Proc. Ammoniak und
0,421 „ Salpetersäure.

100 Grm. desselben ergaben an C.C. Gas:

I.	II.	III.
221,11	140,04	126,59

Die bedeutenden Differenzen müssen sich einstweilen aus dem leicht sehr verschiedenen Mischungsverhältniss der Theile erklären.

100 Vol. des Gases bestanden aus:

	Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd
I.	44,84	4,60	50,56	—
II.	—	0	—	—
III.	48,63	0	51,37	0

Uebereinstimmend wenig Sauerstoff, dagegen sehr viel Kohlensäure und verhältnissmässig, dem Sauerstoff gegenüber, auch sehr viel Stickstoff.

Gartenerde. Es wurde hierzu eine nahe liegende kalkreiche und an organischen Substanzen verhältnissmässig arme Gartenerde genommen. Dieselbe enthielt frisch 16 Proc. Wasser und 0,206 Proc. Ammoniak, keine Salpetersäure. Gleichzeitig wurde die gleiche Erde an der Luft getrocknet noch ein Mal untersucht und ergab dann weder Ammoniak, noch Salpetersäure.

100 Grm. der Gartenerde ergaben an C. C. Gas:

	I.	II.	III.
frisch, feucht	19,93	9,22	11,96
lufttrocken.......	47,81	34,05	32,97

oder 100 Vol. der lufttrockenen Gartenerde ergaben an Volumen Gas:

*) Vergleiche Ztschr. f. d. Landw. 1864. S. 215.

I.	II.	III.
67,8	50,2	42,8

Interessant ist die bedeutende Steigerung der Gasmengen durch den Uebergang der feuchten Erde in den lufttrockenen Zustand und giebt dies einen recht erwünschten Einblick in das nicht sichtbare Spiel der Gase gegenüber den Erdbestandtheilen, auf den gewaltigen Einfluss der wechselnden Befeuchtung und Trocknung des Bodens.

100 Vol. der Gase bestanden aus:

		Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd
frische, feuchte Erde	I.	—	0	—	—
	II.	—	2,85	24,06	—
	III.	64,34	—	—	8,75
lufttrocken..........	I.	—	0	—	—
	II.	64,35	2,39	33,26	—
	III.	65,05	1,69	—	0

Die Sauerstoffmenge ist auch hier gering, die feuchte, allerdings aus dumpfen Boden stammende Erde enthält Kohlenoxyd, die trocken um so mehr Kohlensäure. Sollte dieses Kohlenoxyd, welches wiederholt erwiesen wurde, nicht schädlich für die Pflanzen wirken?

Eisenoxyd. Es war natürlich, die Untersuchungen auf einzelne Oxyde auszudehnen und unter diesen steht das Eisenoxyd voran, wegen seiner vielfachen Verwendung und dem allgemeinen Vorkommen, namentlich als Bodenbestandtheil.

Die ersten Versuche geschahen mit Eisenoxydhydrat, wie es die chemische Fabrik von Trommsdorff in Erfurt liefert, es enthielt so geringe Mengen von Oxydul, dass Kaliumeisencyanid nur eine blaue Färbung hervorrief. Um den directen Gegensatz zu untersuchen, wurde dann Eisenoxyd durch Glühen von Eisenvitriol bis zur vollständigen Entfernung der Schwefelsäure dargestellt, sodann durch Fällung von Eisenchlorid mit Aetzammoniak

dargestelltes Hydrat untersucht, sowohl lufttrocken, als mit heissem Wasser gewaschen, als schwach geglüht.

100 Grm. Substanz gaben an C. C. Gas:

I.	278,56	käufliches Eisenoxydhydrat von Trommsdorff.	
II.	224,64		
III.	251,57		
IV.	34,49	frisch nach der Darstellung	durch Glühen von Eisenvitriol dargestellt.
V.	50,49	nach längerem Liegen	
VI.	32,98		
VII.	375,54,	frisch dargestellt durch Fällen von Eisenchlorid durch Ammoniak, frei von Oxydul und Ammoniak.	
VIII.	250,82,	dasselbe, ausgewaschen mit heissem Wasser.	
IX.	37,07	dasselbe, schwach geglüht.	
X.	42,69		

Dieselben Versuche ergeben nach Volumen:

100 Vol. Substanz ergaben Vol. Gas:

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
302,8	250,7	271,7	47,0	65,7	44,6	308,6
		VIII.	IX.	X.		
		350,9	52,2	58,8.		

Die Gase bestanden in 100 Volumtheilen aus:

	Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure		
I.	—	0	—	käufliches Hydrat.	
II.	32,64	1,43	65,93		
III.	35,30	0	64,70		
IV.	87,67	9,78	2,55,	frisch	durch Glühen von Vitriol dargestellt.
V.	—	17,04	—	nach längerem Liegen	
VI.	78,06	—	4,90		
VII.	26,29	3,85	69,86,	frisch gefällt	Eisenoxydhydrat.
VIII.	18,90	0,91	80,19,	warm gewaschen	
IX.	64,38	12,64	22,98	schwach geglüht	
X.	65,32	10,54	24,14		

Die Einblicke sind jedenfalls höchst interessant und führen unmittelbar zu einigen wichtigsten Schlussfolgerungen. Für mich erhält die stets so bedeutende Menge der Kohlensäure dadurch eine Bestätigung, als es mir bei den zahlreichen Untersuchungen von Eisenoxydhydrat als pharmaceutisches Präparat stets vorgekommen ist, dass

die mit Salzsäure übergossene Substanz Gasblasen entwickelte, ähnlich dem Aufbrausen der Kohlensäure.

Während das Hydrat des Eisenoxydes die zwei- bis dreifache Menge an Gas ergiebt, eine für diese Verhältnisse jedenfalls auffällige Quantität, zeigt durch Glühen dargestelltes Oxyd oder nur schwach geglühtes Oxydhydrat kaum den sechsten bis zehnten Theil an Gas und die Zusammensetzung dieses ist äusserst verschieden. Das Gas vom Eisenoxydhydrat enthält eine Menge, bis über 50 Proc., von Kohlensäure und fast keinen oder keinen Sauerstoff, das geglühte Eisenoxyd sehr wenig Kohlensäure, weit mehr Sauerstoff und sehr viel Stickstoff, fast annähernd der Mischung der Luft. Das schwach geglühte Hydrat steht mitten inne. Bedenkt man dabei die verschiedene Dichte der Substanzen, so gewinnt die Hydratisirung des Eisenoxydes im Boden eine grosse Wichtigkeit für die Aufnahme der Gase überhaupt und insbesondere der den Pflanzen so nothwendigen Kohlensäure, welche hier in dem locker gebundensten Zustande jeder Einwirkung leicht weichen wird, um den weiteren Zwecken der Ernährung zu dienen.

Zur besseren Einsicht in dieses Verhalten wurden einige Absorptionsversuche mit dem hier verwendeten Material angestellt und als Resultat erhalten:

100 Grm. frisch gefälltes, reines Eisenoxydhydrat von bekanntem (Nr. VII.) Kohlensäuregehalt absorbirten binnen 24 Stunden noch 79,36 C. C. Kohlensäure in einer Kohlensäure-Atmosphäre.

100 Grm. desselben, aber schwach geglühten und dadurch von Kohlensäure möglichst befreitem Material absorbirten in gleicher Zeit und unter gleichen Verhältnissen 147,06 C. C. und

100 Grm. heiss ausgewaschenen Eisenoxydhydrats absorbirten ebenso noch 92,59 C. C. Kohlensäure.

Auch dadurch wird demnach das besonders starke Absorptionsvermögen für Kohlensäure und Eisenoxydhydrat erwiesen.

Während das wasserfreie Eisenoxyd genügend Sauerstoff absorbirt, um denselben zu Oxydationsprocessen in der Ackererde zu bieten, nimmt das später entstehende Hydrat die Kohlensäure auf, um so eine gesteigerte Fruchtbarkeit zu ermöglichen; eine Thatsache, welche mit den gewöhnlichen Beobachtungen völlig im Einklange steht.

Die Prüfungen auf Ammoniak und Salpetersäure ergaben bei diesen möglichst reinen Materialien stets negative Resultate.

Thonerde. Unmittelbar an das Eisenoxyd mussten sich nunmehr Untersuchungen über Thonerde anschliessen. Dieselbe wurde durch Fällung von Ammoniakalaun mit Ammoniak dargestellt und nach völligem Auswaschen getrocknet, wobei freilich, auch bei Verwendung höherer Temperatur, ein Zusammenballen und Festwerden der Substanz nicht zu umgehen war.

100 Grm. Thonerde, nur durch Trocknen an der Luft bei gewöhnlicher Stubentemperatur vom überschüssigen Wasser befreit, ergaben

69,02 C.C. Gas,

bei 100° C. getrocknet, ergab dieselbe Menge nur

10,83 C.C. Gas, oder

100 Vol. Thonerde ergaben an Vol.

lufttrocken............. 82,0

bei 100° C. getrocknet.. 13,6.

Die Gase bestanden dem Volumen nach aus:

	Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure
lufttrocken...........	40,60	0	59,40
bei 100° C. getrocknet	83,09	16,91	0

Die Verhältnisse sind dem Eisenoxyde entsprechend, und noch schärfer hervortretend, was in der Eigenthümlichkeit der Thonerde, so leicht zusammen zu ballen, begründet sein mag.

Als zufällig gegebenes Material wurden ferner auch Braunstein und Bleioxyd (käufliches) auf absorbirte Gase geprüft.

Braunstein. 100 Grm. gepulverter Braunstein gaben an C.C. Gas:

I. 9,67; II. 11,52.

Bleioxyd. 100 Grm. Bleioxyd ergaben 7,38 C.C. Gas.

Auf 100 Vol. Substanz bezogen giebt dies Vol. Gas:

Braunstein	I.	25,1
	II.	28,7
Bleioxyd		24,4.

Die Zusammensetzung der Gase war in 100 Vol.

		Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure
Braunstein	I.	59,77	9,56	30,67
	II.	59,94	10,45	29,61
Bleioxyd		90,17	9,83	0

Der Kohlensäuregehalt bei dem Braunstein, wie der Stickstoff bei dem Bleioxyd und der Mangel an Kohlensäure hier sind bemerkenswerth.

Thon. Mit gewöhnlichem und auch durch Salzsäure gereinigtem Thon waren eine Reihe von Versuchen zuerst unter Wasser als Sperrflüssigkeit angestellt worden und folgten dann nur einige weitere mit hiesigem Thon, welcher gewöhnlich bis zu 25 Proc. und mehr kohlensauren Kalk enthält. Es war Thon, wie derselbe zur Ziegelfabrikation hier verbraucht wird. Die Versuche erstreckten sich zunächst weniger auf das genaue Verhältniss des Thones zu den absorbirten Gasen, als auf einen Einblick in die Resultate, weitere jetzt im Gange befindliche Analysen bestätigen jedoch die hier mitgetheilten Angaben vollständig.

Die Prüfung auf Ammoniak ergab 0,133 Proc.; Salpetersäure wurde nicht gefunden.

Derselbe den Versuchen dienende Thon wurde erst überhaupt auf den Gasgehalt geprüft, sodann etwas angefeuchtet und so untersucht und dann durch längeres Liegen und öfteres Umrühren wieder lufttrocken analysirt.

100 Grm. Thon gaben an C.C. Gas:

		angefeuchtet		wieder lufttrocken	
I.	II.	I.	II.	I.	II.
42,01	23,78	27,81	29,44	25,79	25,18

oder 100 Vol. Thon gaben Vol. Gas:

angefeuchtet		wieder lufttrocken	
I.	II.	I.	II.
34,07	36,1	40,6	37,5

Die Gase bestanden in 100 Volumtheilen aus:

		Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure
Gewöhnlicher Thon	I.	—	21,94	—
	II.	63,61	—	14,45
derselbe feucht....	I.	59,79	6,14	34,07
	II.	59,28	6,65	—
wieder trocken....	I.	69,96	4,92	25,12
	II.	70,38	4,50	—

Diese Resultate schliessen sich denjenigen bei der reinen Thonerde auf das Beste an:

1. Der längere Zeit trocken gelegene Thon, welcher jedenfalls am wenigsten Wassergehalt besass, enthielt den meisten Sauerstoff gleich der bei 100° getrockneten Thonerde und die wenigste Kohlensäure.

2. Durch die Befeuchtung wird mit einem Mal die Menge des Sauerstoffs bedeutend vermindert, die Kohlensäure vermehrt.

3. Durch das neue Trocknen wird vor Allem die Aufnahme von Stickstoff begünstigt und erreicht, übersteigt sogar die Zahl bei dem lange Zeit trocken gelegenen Thone.

Die fast immer auftretende, stärkere Aufnahme von Stickstoff, ein neues und sehr beachtenswerthes Factum, zeigt sich auch hier und ganz natürlich liegen die wichtigsten Folgerungen über den Einfluss auf Bildung von Salpetersäure etc. sehr nahe, bedürfen aber noch mancher und sehr exacter Versuche, um zu einer bindenden Gewissheit zu führen. Immerhin beweist dieser stark hervortretende Wechsel der Zusammensetzung der Gase bei ein und derselben Substanz unter veränderten Verhält-

nissen das Spiel der Elemente und chemischen Verbindungen, welche sowohl Pflanzennahrung bilden, wie bieten können und schliesslich sicher von massgebendem Einflusse auf die chemischen Processe in der Ackererde sein müssen.

Saalschlamm. Proben der bedeutenden Schlammablagerung im Frühjahr 1865 im Saalthale wurden schon früher der eingehenden chemischen Untersuchung unterworfen und finden sich die bezüglichen Angaben in der Zeitschr. f. d. Landw. 1865, S. 370. Derselbe Schlamm im lufttrockenen und fein zerriebenen Zustande wurde hier der Prüfung auf Gasgehalt unterworfen.

100 Grm. trockener Saalschlamm entwickelten beim Erhitzen an C.C. Gas:

			oder 100 Vol. gaben
lufttrockenes Gemisch	I.	56,30	67,3
	II.	33,04	37,6
	III.	32,24	39,3
angefeuchtet.........	I.	16,35	19,3
	II.	18,08	19,5
	III.	37,93	48,5
wieder an der Luft getrocknet	I.	29,53	31,9
	II.	23,51	28,2

Die Untersuchung der Gase wurde hier auch auf Kohlenoxyd ausgedehnt, weil leicht zersetzbare organische Substanzen vorhanden waren.

100 Vol. Gas bestanden aus:

Saalschlamm		Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd
lufttrocken...	I.	—	0	—	—
	II.	—	0	18,61	—
	III.	67,69	—	—	13,70
angefeuchtet..	I.	—	0	30,56	—
	II.	68,21	—	—	1,23
	III.	66,47	0	—	2,97
wieder trocken	I.	—	—	—	7,44
	II.	67,40	9,09	16,07	—

Besonders bei dem Kohlenoxydgas sind die Verhält-

nisse anders, als bei der Gartenerde gefunden wurde, jedoch auch bei der Kohlensäure, dennoch lässt sich ein Zusammenhang unter den Analysen der verschiedenen Zustände dieses Schlammes leicht erkennen.

Der lange Zeit im verschlossenen Gefässe aufbewahrte Schlamm enthält keinen Sauerstoff, aber reichlich Kohlenoxyd und der wieder getrocknete hat Sauerstoff aufgenommen und jedenfalls mehr Kohlenoxydgas wieder erzeugt, als der feuchte Schlamm erweist, welcher dagegen viel mehr Kohlensäure ergiebt.

Mit Ausnahme des dritten Versuches bei dem befeuchteten Saalschlamme, welcher jedoch wieder getrocknetes Material betroffen haben könnte, zeigt sich wiederum ein weit geringerer Gasgehalt bei der feuchten Substanz und gewiss sind die geänderten Verhältnisse der Bestandtheile der Gase völlig genügend, den gewaltigen Einfluss der wechselnden Feuchtigkeitsmengen auch hier zu erweisen, ungleich stärker traten sie allerdings bei Eisenoxyd und der Thonerde hervor.

Kohlensaurer Kalk. Die Versuche mit Kreide waren eigentlich die zuerst angestellten und folgen jetzt erst wegen der so zu gebenden geeigneteren Zusammenstellung. Als Material dienten sog. Schlämmkreide des Handels und dann aus Chlorcalcium durch kohlensaures Ammoniak gefällter kohlensaurer Kalk.

I. 100 Grm. Schlämmkreide gaben an C.C. Gas:

		oder 100 Vol. Kreide ergaben Vol.	
I.	II.	I.	II.
47,11	39,85	51,2	53,6

Das Gas bestand nur aus Stickstoff, bei beiden Versuchen gleichlautend erwiesen. Die Prüfung auf Salpetersäure ergab keine, dagegen wurden 0,425 Proc. Ammoniak vorgefunden.

Bei dem einen Versuche ist die Abwesenheit des Sauerstoffs durch Pyrogallussäure, bei dem anderen durch Wasserstoff erwiesen worden, jedoch bestätigen dieses Resultat bei demselben Material auch frühere Versuche

unter Wasser, wo bei vier verschiedenen Proben durch die Explosion mit Wasserstoff keine Volumverminderung erhalten werden konnte.

Die völlige Abwesenheit von Sauerstoff und Kohlensäure sind sehr bemerkenswerth, sie erhalten jedoch insoweit eine Erläuterung, als im Allgemeinen bei den meisten dieser Versuche eine weit grössere Menge von Stickstoff gefunden wurde, gegenüber dem Sauerstoff.

II. 100 Grm. lufttrockener gefällter kohlensaurer Kalk ergaben C.C. Gas:

I. 67,30 II. 62,89

Die Gase bestanden in 100 Volumtheilen aus:

Stickstoff......	81,61	80,09
Sauerstoff.....	18,39	20,00
Kohlensäure...	0	0

Der gefällte kohlensaure Kalk ergab demnach weit mehr Gas, als die Schlämmkreide und dasselbe nahe übereinstimmend mit dem Gemenge der Atmosphäre; auffallend ist wiederum die gänzliche Abwesenheit der Kohlensäure.

Spätere, erst im laufenden Semester wiederholte Versuche zeigen theilweise andere Resultate und mögen der Wichtigkeit halber hier noch nachträglich Erwähnung finden. Dieselben erstreckten sich sowohl auf kohlensauren Kalk, wie kohlensauren Baryt, kohlensauren Strontian und kohlensaure Magnesia, von welchen letzteren die käuflichen, künstlichen Präparate allein Anwendung fanden, demnach bei der Talkerde die käufliche, $^{5}/_{4}$ kohlensaure Verbindung.

Baryt, Strontian, Kalk und Talkerde. 100 Gramm der betreffenden kohlensauren Salze ergaben an C.C. Gas:

	Geschlämmte Kreide	Kohlens. Kalk	desgl. Baryt	desgl. Strontian	desgl. Magnesia
I.	38,31	51,53	10,37	34,12	700,00
II.	38,21		30,17	74,07	758,42
III.	47,49		9,76		
IV.	31,91				

Am auffallendsten ist die Menge des Gases bei der so specifisch leichten kohlensauren Talkerde und dadurch wohl erklärlich, am wenigsten Gas giebt der specifisch schwerste kohlensaure Baryt. Die Menge der Kohlensäure ist, wie die folgenden Analysen ergeben werden, bei der Talkerde keineswegs überraschend gross, obgleich das bekannte Verhalten der leichten Zersetzbarkeit des Präparates sicher schon etwas Kohlensäure aus der chemischen Verbindung befreit hatte.

100 Vol. Substanz ergaben an Volumtheilen Gas:

	Geschlämmte Kreide	Kohlens. Kalk	desgl. Baryt	desgl. Strontian	desgl. Magnesia
I.	49,0	52,0	19,4	39,0	114,8
II.	48,0		56,0	78,0	135,0
III.	55,0		17,0		
IV.	39,0				

Bei der Betrachtung der annähernden Volumverhältnisse haben sich natürlich die hohen Zahlen für Magnesia bedeutend ermässigt, sind jedoch immerhin noch die grössten.

Die Gase bestanden in 100 Volumtheilen aus:

		Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure
Schlämmkreide...	I.	75,01	14,58	10,41
	II.	75,01	15,38	9,61
	III.	72,30	13,42	14,28
	IV.	75,60	18,60	5,8
Kohlens. Kalk....	—	77,37	15,09	7,54
Kohlens. Baryt...	I.	87,50	12,50	0
	II.	86,45	13,55	0
	III.	85,72	14,28	0
Kohlens. Strontian	I.	86,85	13,15	0
	II.	83,34	13,63	3,03
Kohlens. Magnesia	I.	56,80	8,62	34,58
	II.	71,02	4,83	24,15

Diese neueren Versuche ergeben einen besseren Einklang zwischen der Schlämmkreide und dem gefällten kohlensauren Kalke, sie gewähren sämmtlich eine ver-

hältnissmässig bedeutende Menge Sauerstoff, um so beachtenswerther, als dieses allgemeine Oxydationsmittel bis jetzt fast immer in sehr zurückstehender Menge vorgefunden wurde. Die Mengen der Kohlensäure schwanken jedoch sehr auffallend. Die Gase bei kohlensaurem Baryt und Strontian stimmen sehr gut zu einander und namentlich gewährt der Strontian auch den Uebergang zu Kalk, da einmal etwas Kohlensäure nachgewiesen wurde. Bei der kohlensauren Talkerde ist bei der grossen Menge Gas es auffällig, dass nicht mehr — $^1/_3$ — an Kohlensäure darin enthalten ist.

Unleugbar geht aus diesen, stets gegenseitig sich controlirenden Versuchen wiederum hervor, dass ein und dieselbe Substanz unter geänderten Umständen andere Gasmengen und Gase erweist. Eine sehr wichtige Aufgabe bei später folgenden Versuchen muss es sein, diese Aenderungen oder die sie bedingenden Einflüsse festzustellen, auf welche hier bei diesen ersten Versuchen keine genauere Rücksicht genommen werden konnte, da die Masse des Materials, welches des Einblickes wegen untersucht werden musste, zu gross war.

Gyps. Fein zerriebener Fasergyps ergab auf 100 Gramm Substanz an C. C. Gas:

I. 14,49 II. 24,71 III. 12,57

Die Gase bestanden in 100 Volumtheilen aus:

	Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure
I.	81,47	18,53	—
II.	81,38	18,62	0
III.	80,00	20,00	0

Trotz der verschiedenen Quantitäten Gas bei den drei angestellten Versuchen ist die Zusammensetzung so gleichartig, wie sie bei derartigen Untersuchungen nur erwartet werden kann.

Die Prüfung auf Ammoniak ergab 0,244 Proc.; Salpetersäure war nicht vorhanden.

de Saussure fand bei den Absorptionsversuchen für Gyps überhaupt äusserst niedrige Zahlen. 1 Vol.

Gyps absorbirte: Ammoniak = 0, Kohlensäure = 0,53, Stickstoff = 0,58. Diese Versuche bestätigen insofern die Resultate de Saussure's, als eigentlich nur atmosphärische Luft nachgewiesen wurde.

Eine allgemeine Uebersicht der Resultate wird einen geeigneten Einblick in diese Versuche mit so verschiedenem Material gestatten, und zwar sind dabei nur die Mittelzahlen, aus den mehrfachen Resultaten entnommen, gegeben, da diese einen augenblicklichen Vergleich bedeutend erleichtern.

Substanz:	100 Grm. gaben C. C. Gas	100 Vol. gaben Vol. Gas	100 Vol. der Gase enthielten: Stickstoff	Sauerstoff	Kohlensäure	Kohlenoxyd
Gewöhnliche Holzkohle.........	164,21	—	100	0	0	0
angefeuchtet u. wieder getrocknet	140,11	59,0	85,60	2,12	9,15	3,13
Kohle von *Populus pyramidalis*	466,95	195,4	83,60	0	16,50	0
„ „ *Fraxinus excelsior*...	437,00	159,0	76,03	14,87	9,10	0
„ „ *Alnus glutinosa*......	287,07	109,9	88,27	0	5,42	6,31
Thierkohle....................	84,43	91,3	54,19	0	45,81	0
Dieselbe, mit Salzsäure gereinigt	178,01	102,3	93,66	0	6,34	0
Torf..........................	162,58	—	44,44	4,60	50,96	0
Gartenerde, feucht............	13,70	19,9	64,34	2,85	24,06	8,75
„ lufttrocken........	38,28	53,6	64,70	2,04	33,26	0
Eisenoxydhydrat, käuflich......	251,59	275,0	33,26	1,43	65,31	0
frischgefällt, lufttrocken........	375,54	308,6	26,29	3,85	69,86	0
Dasselbe, heiss ausgewaschen...	250,82	350,9	18,90	0,91	80,19	0
„ schwach geglüht.....	39,88	55,5	64,85	11,59	23,56	0
Eisenoxyd, durch Glühen dargestellt..............	39,4	52,4	82,87	13,41	3,72	0
Thonerde, lufttrocken..........	69,02	82,0	40,60	0	59,40	—
„ bei 100° C. getrocknet	10,83	13,6	83,09	16,91	0	—
Braunstein....................	10.59	26,9	59,86	10,00	30,14	—
Bleioxyd......................	7,38	24,4	90,17	9,83	0	—
Thon..........................	32,89	—	64,72	20,83	14,45	—
Derselbe, lange Zeit an der Luft gelegen..............	25,58	39,05	70,17	4,71	25,12	—
Derselbe, wenig befeuchtet.....	28,62	35,08	59,59	6,39	34,02	—
Saalschlamm, lufttrocken.......	40,53	48,07	67.69	0	18,61	13,70
Wenig befeuchtet..............	24,12	29,2	67,34	0	30,56	2,10
Wieder lufttrocken............	26,52	30,05	67,40	9,09	16,07	7,44
Schlämmkreide 1864/65..........	43,48	52.4	100	0	0	—
Dieselbe 1865.................	38,98	48,0	74,49	15,49	10,02	—
Kohlensaurer Kalk, gefällt 1864/65	65,09	—	80,81	19,19	0	—
„ „ „ 1865/66	51,53	52,0	77,37	15,09	7,54	—
Kohlensaurer Baryt............	16,77	30,8	86,56	13,44	0	—
Kohlensaurer Strontian.........	54,09	58,5	83,58	13,39	3,03	—
Kohlensaure Magnesia.........	729,21	124,9	63,92	6,72	29,36	—
Gyps, fein zerrieben...........	17,26	—	80,95	19,05	0	—

Bei der übersichtlichen Betrachtung dieser Resultate mag noch einmal wiederholt werden, dass die betreffenden Substanzen möglichst fest eingeklopft in dem Apparate erhitzt wurden, um so die mit Luft erfüllten Zwischenräume möglichst zu vermindern, völlig ist es natürlich unmöglich. Die so oft erwiesene Abwesenheit von Sauerstoff mag ein Beweis sein, dass dieser Ausschluss genügend erreicht wurde. Eine Nothwendigkeit war es deshalb, dass, wo es irgend anging, die Substanzen sehr fein zerrieben angewendet wurden. Die Volumbestimmungen der Substanzen geschahen durch Markirung an der Röhre, in welcher dieselben zur Erhitzung gelangten.

Wie immer bei den ersten Versuchen, lassen sich auch hier manche und gewichtige Einwendungen gegen das Verfahren anstellen, jedoch ist die Methode so genau, wie sie eben bei der Untersuchung trockner Substanzen bis jetzt geboten werden kann; Verbesserungen und Vervollkommnungen können nur erwünscht sein. Trotzdem ergeben sich unleugbar eine Reihe von wichtigsten Thatsachen aus denselben, welche die hier vorliegende Besprechung schliessen sollen:

1. Die Gase, welche durch Erhitzen trockner Substanzen ausgetrieben werden, repräsentiren nur äusserst selten (Gyps) die Mischungsverhältnisse der atmosphärischen Luft.

2. Der Stickstoff wird fast durchgängig in grösserer Quantität aufgenommen, als der Sauerstoff, scheint demnach durch die absorbirenden Substanzen leichter verdichtet und so in den einer chemischen Verbindung jedenfalls geeigneteren Zustand überführt zu werden.

3. Der Sauerstoff dagegen fehlt in diesen Gasen sehr häufig oder findet sich nur in Spuren vor.

Sei es, dass derselbe in kürzester Zeit in chemische Verbindung trete, was übrigens bei vielen der hier untersuchten Substanzen, z. B. dem Eisenoxyd, der Thon-

erde etc., nicht der Fall sein kann, oder wird er unter den gewöhnlichen Verhältnissen in weit geringerer Menge von den festen Stoffen aufgenommen und zurückgehalten.

4. Von wesentlichstem Einfluss für den Wechsel der Gasarten, die Grösse der Absorption und die Verschiedenheit der zu absorbirenden Gase ist die Befeuchtung der lufttrocknen Substanzen und das wieder folgende Trocknen derselben.

Unbedingt verdanken wir dieser naturgemässen Veränderung der Erdoberfläche, insbesondere der Vegetation führenden lockeren Erdkruste, wichtigsten Einfluss auf die Verwitterung der Gesteine, die Bildung und Zurückführung von Pflanzennahrung etc.

5. Die Kohlensäure kann als allgemeiner Bestandtheil der von festen Substanzen aufgenommenen Gase betrachtet werden, selten fehlt dieselbe, sehr oft findet sie sich in sehr grosser, auffälliger Menge, namentlich gegenüber der Mischung der Atmosphäre.

Dieses Absorptionsvermögen der festen Stoffe deutet den Weg an, wie die gewaltigen Mengen dieser unentbehrlichen Pflanzennahrung aus der Luft zur lockeren Erde gelangen.

6. Einzelne, für die Mischung der Ackererde höchst wichtige Gemengtheile besitzen das Vermögen, Kohlensäure in ganz ungewöhnlicher Quantität aufnehmen und in lockerster (mechanischer?) Verbindung zurückzuhalten. Es sind dies Eisenoxyd und Thonerde, dem folgend der Thon. Das Bindungs-, Absorptionsvermögen ist im hydratischen Zustande am stärksten und kann durch Uebergang in den dichten Oxydzustand ganz oder fast ganz aufgehoben werden.

Eisenoxydreiche Ackererden sind demgemäss fruchtbar, auch durch diese verstärkte Aufnahmefähigkeit für

Kohlensäure; ingleichen muss diese werthvolle Eigenschaft bei der Wirkung des Thones für die Vegetation mit in Rechnung gebracht werden. Der kohlensaure Kalk besitzt das gleiche Vermögen nicht oder in weit schwächerem Grade, dagegen enthalten die hier absorbirten Gase mehr Stickstoff, in andern Fällen auch Sauerstoff in sonst nicht gewöhnlicher Menge.

7. Die Kohle und das Eisenoxydhydrat ergaben die grösste Menge absorbirter Gase, bei ersterer vorwaltend Stickstoff, bei letzterem dagegen Kohlensäure.

Die organischen Stoffe, wie im Torf, in der Gartenerde, dem Saalschlamm, erweisen gleichfalls stets eine entsprechende grössere Quantität an Kohlensäure.

8. Von Ammoniak, dem gleichzeitigen Bestandtheil der Luft, findet sich äusserst wenig vor, gegenüber dem bekannten so bedeutenden Absorptionsvermögen einzelner Stoffe für dasselbe, z. B. der Kohle; allerdings ist dasselbe in der Atmosphäre nicht im freien Zustande vorhanden.

Salpetersäure wurde nur äusserst selten nachgewiesen und ist dann sicher in der Form von Salzen zugegen.

9. Verglichen mit den früher angestellten Versuchen de Saussure's über das Absorptionsvermögen einzelner Substanzen gegen bestimmte Gasarten ist die Menge der durch Erwärmung aus festen Substanzen auszutreibenden Gase gering und harmonirt mit den dort erhaltenen Resultaten gar nicht.

Es genügt wohl, hierbei auf den Mangel an Ammoniak und das Verhalten des Stickstoffs, wie der Kohlensäure, hinzuzeigen.

Chemische Untersuchung von Schafexcrementen bei gleicher Nahrung der Thiere und verschiedenem Nähreffect;

von

Demselben.

Das Material war von Hrn. Dr. Huschke in Lehesten bei Zwätzen eingesendet worden mit folgenden Notizen:

„Die betreffenden Schafe werden gemästet, wogen circa 100 Pfd. und bekamen das Stück täglich an Futter:

$^1/_4$ Pfd. Oelkuchen ($^1/_4$ im Saufen, $^3/_4$ als Mehl auf Hackfrüchte gestreut).
$^1/_4$ Pfd. Bohnenschrot.
10 Pfd. Hackfrüchte ($^1/_2$ Kartoffeln, $^1/_2$ Rüben) und Heu so viel sie fressen wollen.

No. I. sind Excremente von jüngeren Hammeln, No. II. von Merzern, welche ebenfalls zur Mast aufgestellt waren.

Im Ganzen frassen die Thiere ziemlich begierig, mästeten sich aber nicht so gut bei No. II. als No. I. Das Futter für beide Abtheilungen ist in Quantität und Qualität ganz gleich, wenigstens Kraftfutter und Hackfrüchte.

Kann die chemische Analyse vielleicht in den Excrementen von No. II. mehr unverdaute Nahrungsmittel nachweisen?“

Die eigentlichen Untersuchungen wurden in Folge dessen von Hrn. Stud. oec. H. Wedel ausgeführt.

Die mikroskopische Prüfung zeigte allerdings bei No. I. weit weniger an kennbaren Theilen der früheren Nahrung, die chemische Untersuchung wurde auf den Gehalt an Stickstoff und die Analysen der Aschen gerichtet.

Es wurden gefunden:

	I.	II.
Wasser, bei 100° C. entweichend ...	9,70	14,00
Asche	16,65	18,30
Verbrennliche Substanz	73,65	67,70
	100,00	100,00
Stickstoff	4,36	9,92 Prc.

oder abgesehen von dem relativen Wassergehalt bestanden 100 Theile der bei 100° C. getrockneten Excremente aus:

	junge	alte Schafe
Asche	18,4	21,3
verbrennlicher Substanz ...	81,6	78,7
	100,0	100,0
und enthielten Stickstoff	4,8	11,5 Proc.

Die Zahlen für Stickstoff genügen eigentlich schon vollständig, um den Unterschied auch bezüglich der Nahrungswirkung auszudrücken; die Excremente der alten Schafe enthalten 2,5 Mal so viel Stickstoff, als diejenigen der jungen, deren Verdauung im Stande war, grössere Mengen zu assimiliren und in Körpersubstanz zu verwandeln.

Die Aschenanalysen ergaben in 100 Theilen der Aschen:

	I. junge	II. alte Schafe
Chlor	3,33	0,15
Schwefelsäure	3,01	6,03
Phosphorsäure	15,66	13,50
Kieselsäure	5,10	2,80
Eisenoxyd	3,80	3,60
Thonerde	3,60	4,18
Manganoxydoxydul	0,40	0,80
Kalk	9,52	3,36
Talkerde	5,32	5,78
Kali	1,92	5,04
Natron	1,31	3,23
Unlösl. Rückstand ..	47,40	48,80

Auf Salze berechnet ergiebt dies:

	I. junge	II. alte Schafe
Chlornatrium	3,34	—
Chlorkalium	2,74	0,31
Kohlensaures Kali	—	5,27
Kohlensaures Natron	—	5,45
Kohlensauren Kalk	0,37	—
Talkerde	5,32	1,82
Phosphorsaures Eisenoxyd	7,17	6,75
Phosphorsaure Thonerde	8,60	10,00
Phosphorsauren Kalk	13,94	—
Phosphorsaure Tarkerde	—	8,59
Manganoxydoxydul	0,40	0,80
Schwefelsauren Kalk	4,29	8,16
Schwefelsaures Kali	1,05	2,68
Kieselsäure	5,10	2,80
Unlöslicher Rückstand	47,40	48,80
	99,72	101,43.

Die Berechnung der Salze ergiebt zunächst nur die Richtigkeit der Analysen selbst, einen besseren Einblick gewähren jedoch die einzelnen Bestandtheile, da die Annahme der Salze doch auf verschiedenen Willkürlichkeisen beruht. J. R. Rogers*) fand in, bei 100⁰ getrockneten Schafexcrementen 13,49 Proc. Asche und die Zusammensetzung dieser folgend:

	Rogers	Reichardt I.	Reichardt II.
Kali	8,32	1,92	5,04
Natron	3,35 **)	1,31	3,23
Kalk	18,15	9,52	3,36
Talkerde	5,45	5,32	5,78
Eisenoxyd	2,11	3,80	3,60
Thonerde	?	3,60	4,18

*) Annal. der Chem. u. Pharm. LXV. 85; Reichardt, Ackerbauchemie, S. 364.

**) Ist erhöht durch das Natron von NaCl.

	Rogers	Reichardt I.	Reichardt II.
Manganoxydoxydul	Spur	0,40	0,80
Chlor	0,08	3,33	0,15
Schwefelsäure	2,69	3,01	6,03
Phosphorsäure	9,40	15,66	13,50
Kieselsäure	?	5,10	2,80
Kohlensäure *)	Spur	0,16	3,93
Unlösl. Rückstand	50,11	47,40 **)	48,80
	99,66	100,53	101,20
Asche der bei 100⁰ getrockneten Excremente	13,49	18,40	21,28.

Selbst bei dieser angeblich ganz gleichen Mischung des Futters, wie bei den von mir mitgetheilten Untersuchungen I. und II. so weit wie möglich gegeben worden war, ist natürlich eine eben so gleichartige Zusammensetzung der Excremente, namentlich der Aschenbestandtheile derselben, nicht zu erwarten. Immerhin liegen einige zu deutliche Beweise der Verschiedenheit vor, als dass sie übersehen werden dürften:

Der Gehalt an Phosphorsäure, gegenüber der Analyse von Rogers, ist bei I. und II. bedeutender und beweist die stickstoffreichere Nahrung bei beiden überhaupt.

Auf Thonerde, wie lösliche Kieselsäure scheint Rogers nicht Rücksicht genommen zu haben, beide sind unbedingt vorhanden gewesen; erstere befindet sich demnach mit in dem Eisenoxyde, letztere wahrscheinlich in dem unlöslichen Rückstande.

Die Kieselsäure ist in der Asche von No. I. — junge Schafe — fast in doppelter Menge enthalten; entweder waren die älteren Thiere nicht im Stande, diese in dem Organismus nur wenig zu brauchende Substanz abzuscheiden und den festen Excrementen zu überlassen,

*) Durch Berechnung.

**) Die Differenz mit oben beruht auf der Berechnung der Chloride.

was weniger glaublich sein dürfte, oder dieselben hatten überhaupt weniger Kieselsäure haltende Pflanzen — Heu — gefressen.

Damit dürfte auch der höhere Gehalt an Kalk bei No. I. zusammenhängen und die bedeutend grössere Menge in der Analyse von Rogers.

Am interessantesten ist aber jedenfalls das Verhältniss des Chlors und der Chloride.

Die jungen Schafe zeigen in den festen Excrementen einen ansehnlichen Chlorgehalt — Chlornatrium und Chlorkalium —, die älteren haben diese Beförderungsmittel der Verdauung für ihre Ernährung verbraucht.

Kali wie Natron sind von den jungen Schafen mehr verbraucht worden, bei den älteren weniger aufgenommen und die Analyse von Rogers würde nach mehren solchen Uebereinstimmungen beweisen, dass die Excremente von alten oder schwerer verdauenden Thieren entnommen waren.

Es liegt nahe, von dem Mangel an Chlor in den festen Excrementen auf eine grössere Gabe von Salz zu schliessen, wie ja thatsächlich ältere Thiere mehr davon zur Verdauung verwenden, und jedenfalls erweist auch die chemische Untersuchung den sehr verschiedenen Nähreffect bei gleicher Kost und verschiedenem Alter der Thiere. Eine jetzt nicht mehr mögliche Untersuchung der flüssigen Excremente derselben Thiere würde schliesslich den vollständigen Einblick gewährt haben.

Zur Resorption des Phosphors.

Vorläufige Mittheilung

von

Dr. Th. Husemann und Dr. W. Marmé,
Docenten zu Göttingen*).

Ueber die Wirkung des Phosphors bestehen gegenwärtig, nachdem die von Schuchardt vertretene Ansicht,

*) Im Separatabdruck eingesandt. D. R.

der Phosphor verbinde sich mit Wasserstoff und wirke als Phosphorwasserstoff für beseitigt angesehen werden muss, hauptsächlich zwei Ansichten. Die eine, welche auf Orfila zurückzuführen ist, hält die Oxydationsstufen des Phosphors für das die Phosphorvergiftung Bedingende; die Angaben der einzelnen Anhänger dieser Theorie divergiren darin, dass die Einen die niedrigeren, Andere die höchste Oxydationsstufe als vorzugsweise oder einzig wirksam bezeichnen. Die zweite, welche von der Mehrzahl der neueren Pharmakologen und Toxikologen gebilligt wird, führt die Phosphorvergiftung auf den Phosphor als solchen znrück.

Als Hauptgrundlage der letzteren Theorie sind zufällige Beobachtungen anzusehen, aus welchen der Schluss gezogen wurde, dass der Phosphor als solcher — wenigstens theilweise — resorbirt werde. Von diesen sind die wichtigsten diejenigen, welche das Vorkommen von Phosphor in der Leber bei *Phosphorismus acutus* darthun. Chevallier fils und Henri fils beobachteten zuerst das Leuchten des Phosphors in der Leber; später fand ihn Levin in gleicher Weise bei einem mit 3 Gran Phosphor vergifteten Hunde am 5. Tage nach der Intoxication; neuerdings constatirte Tüngel mit Mitscherlich's Apparate den Phosphor als solchen in der Leber einer nach 9 Stunden an Vergiftung durch Zündhölzchen Verstorbenen.

Gegen diese Angaben ist von Anhängern der Oxydationstheorie der Einwand erhoben worden, dass der in der Leber nachgewiesene Phosphor durch aus dem Mageninhalte stammende Verunreinigung bei der Section dorthin gekommen und nicht als resorbirter Phosphor anzusehen sei. (Munk und Leyden, die acute Phosphorvergiftung etc. p. 19 und 86. Berlin 1855.) Munk und Leyden erhielten auch in vier Fällen negative Resultate, zwei Mal bei Untersuchung von Lunge und Leber von Hunden, welche einige Stunden nach Injection von Phosphoröl in die *Jugularis* zu Grunde gegangen waren, das

dritte Mal bei derjenigen der Leber eines Hundes, der zuerst 2 C.C. und zwei Tage später noch 3 C.C. Phosphoröl subcutan erhielt und 2 Tage nach der letzten Application todt gefunden wurde, endlich das vierte Mal bei Untersuchung von Blut und Leber eines Hundes der drei Mal Phosphorpaste (zwei Mal ca. 1 Drachme, die dritte Dosis ist nicht angegeben) *per os* applicirt erhielt und 14 Tage nach der ersten, 8 Stunden nach der letzten Application starb.

Bei dieser Sachlage schien es geboten, die Frage, ob der Phosphor als solcher resorbirt werde oder nicht durch eine grössere Reihe von Versuchen, welche frei von Fehlerquellen, zur Lösung zu bringen. Die von uns gemeinschaftlich unternommenen Experimente — deren Resultate wir hier mittheilen, indem wir die Veröffentlichung der Details so wie anderer Versuchsreihen uns vorbehalten bis wir noch über andere Verhältnisse der Phosphorvergiftung zu definitiven Ergebnissen gelangt sind — bestanden darin, dass wir einerseits ausschliesslich die Lebern, andererseits ausschliesslich das Herz und Herzblut von Thieren, welche wir mit *Oleum phosphoratum*, mittelst eines Katheters in den Magen injicirt, bei Hunden und Katzen unter gleichzeitiger Anwendung der Oesophagus-Ligatur vergiftet hatten, aus der Bauchhöhle beziehungsweise Brusthöhle, ohne den *Tractus intestinalis* in irgend welcher Weise zu verletzen, herausnahmen, sofort unter angesäuertem Wasser zerkleinerten und der Destillation im Mitscherlich'schen Apparate unterzogen. Stets wurde auf das Genaueste für grösste Reinheit der benutzten Utensilien gesorgt. Zur Exenteration dienten jedesmal frische, sorgfältig gereinigte Instumente; zu Mitscherlich's Apparaten jedesmal neue Glasröhren, neue Körke, frische Destillirkolben. Die Destillation geschah in einem absolut dunklen Arbeitsraume, wie er uns im hiesigen physiologischen Institute zur Benutzung gütigt überlassen war.

Die erhaltenen Resultate unserer Untersuchung so-

weit wir dieselben für jetzt veröffentlichen wollen, fassen wir folgendermassen zusammen:

1. Der Phosphor wird — wenigstens zum Theil — als solcher resorbirt. Bringt man toxische Dosen von Phosphor in Oel gelöst in den Magen ein, so kann man vermittelst des Mitscherlich'schen Verfahrens den Phosphor als solchen in der Leber constant nachweisen, wenn die Thiere 2—3 Stunden nach der Vergiftung getödtet werden oder wenn dieselben in Folge der Intoxication rasch zu Grunde gehen.

2. Der Nachweis in der Leber ist sowohl bei Herbivoren (Kaninchen) wie auch bei Carnivoren (Katzen und Hunden) möglich.

3. Die Dosis, deren es bedarf, um positive Resultate in Hinsicht des Nachweises des Phosphors in der Leber zu erhalten, ist eine sehr geringe. Wir haben das Leuchten im Mitscherlich'schen Apparate nach der Darreichung von 1 C. C. concentrirten Phosphoröls bei 5 Stunden nach der Vergiftung getödteten Kaninchen, so wie verschiedentlich nach 2 C. C. bei in Folge der Intoxication nach 4 Stunden gestorbenen Kaninchen in exquisirter Weise beobachtet. Die Gaben, bei welchen wir den Phosphor als solchen in der Leber nachwiesen, entsprechen 0,500—0,020 Grm.

4. Der Nachweis des Phosphors in der Leber gelingt auch dann, wenn die Exenteration erst mehrere (12—20) Stunden nach dem Tode geschieht.

5. In einzelnen Fällen, jedoch nicht constant, zeigt sich beim Zerschneiden der Leber unter SO^3-haltigem Wasser ein exquisiter Phosphorgeruch.

6. Auch im Herzen und dessen Inhalt ist Phosphor als solcher vorhanden. Mittelst des Mitscherlich'schen Verfahrens haben wir ihn wiederholt bei Thieren, welche nach Darreichung grösserer Mengen Phosphoröl gestorben sind, exquisit nachgewiesen.

7. Der Nachweis des Phosphors im Herzen und dessen Inhalt ist bei Herbi- und Carnivoren möglich.

8. Derselbe gelingt auch dann, wenn die Section des Thieres erst 20 Stunden nach dem Tode statt findet.

9. Für den gerichtlich-chemischen Nachweis der Phosphorvergiftung kann bei acut verlaufener Intoxication die Anwendung des Mitscherlich'schen Verfahrens auf Leber und Herz brauchbare Resultate liefern.

10. Da das Leuchten des Phosphors im Mitscherlich'schen Apparate in sehr verschiedener Weise statt findet und an den verschiedensten Stellen des Rohres bisweilen sogar in der Vorlage beginnen kann, so ist grosse Aufmerksamkeit erforderlich und um ein Uebersehen des Phänomens zu verhüten, ist die Benutzung des Apparates in der von seinem Urheber ursprünglich angegebenen Form am vortheilhaftesten, ist die Anstellung des Versuchs in absolut dunklem Raume, ferner eine ganz allmälige Erwärmung des Destillationskolbens und eine hinreichend lange Fortsetzung der Destillation von besonderer Bedeutung.

In Hinsicht der bisher aufgestellten Theorien der Phosphorvergiftung ergeben unsere Versuche die Unhaltbarkeit derjenigen, welche eine im Magen bis zur höchsten Stufe gediehene Oxydation des Phosphors fordert und aus der dort gebildeten Oxydationsstufe die entfernten Wirkungen des *Phosphorismus acutus* ableitet. Dass der Phosphor als solcher diese bewirkt, geht aus der von uns nachgewiesenen Resorption desselben nicht hervor, da seiner Oxydation im Blute kein Hinderniss im Wege steht. Ueberhaupt ist die Phosphorvergiftung wohl ein viel complicirterer Vorgang, als dass er in einseitigen Theorien, ob der Phosphor als solcher oder durch seine Oxydationsstufen wirke, eine ausreichende Erklärung findet. Bewiesen aber ist durch unsere angegebenen Versuche, dass der Phosphor theilweise als solcher in das Blut übergeht, und hier selbst bei dem Tode der Thiere und mehrere Stunden nach demselben nicht vollständig oxydirt ist.

Ueber arsensaures Eisenoxyduloxyd;

von

G. C. Wittstein *).

Zu den Präparaten, welche in neuerer Zeit Eingang in die Medicin gefunden haben, gehört auch das arsensaure Eisenoxyduloxyd, gewöhnlich kurzweg *Ferrum arsenicicum* genannt. Es fehlt aber noch in den meisten Pharmakopöen, selbst in den neuesten, der *Pharmacopoea Germaniae.* Die bayerische Pharmakopöe lässt es durch Fällen von Eisenvitriol mit dem Producte der Verpuffung von gleichen Theilen arseniger Säure und Salpeter darstellen; dieses Fällungsmittel kann aber keinen Anspruch auf Reinheit machen und muss ein variabeles Präparat liefern, über dessen Constitution überdiess nichts Näheres bekannt ist.

Ich stellte mir daher die doppelte Aufgabe, eine zweckmässige Darstellungsmethode des arsensauren Eisenoxyduloxyds und seine chemische Zusammensetzung zu ermitteln. Als Leitstern dienten mir hier die mannigfachen Erfahrungen, welche ich bereits vor 20 Jahren an den phosphorsauren Eisenverbindungen gemacht hatte**), und ich gelangte dabei zu dem, übrigens keineswegs unerwarteten Resultate, dass die Arseniate des Eisens die vollständigste Analogie mit den Phosphaten dieses Metalls besitzen.

Das nächste Bedürfniss zur Erreichung meiner Zwecke war ein reines und constantes Fällungsmittel des Eisenvitriols; die Wahl eines solchen bot keine Schwierigkeiten dar, denn nichts lag wohl näher als das dem gewöhnlichen Phosphate $2 NaO + HO + PO^5$ entsprechende arsensaure Natron $2 NaO + HO + AsO^5$, welches uns durch die Untersuchungen von Clark, Gmelin und Mitscherlich so genau bekannt geworden ist. Zu

*) Von Hrn. Dr. Wittstein als Separatabdruck eingesandt. D. R.

**) Repertor. f. d. Pharmacie. LXXXIX. 145 und XCI. 32.

seiner Bereitung löste ich reine Arsensäure in einer Porcellanschale in der fünffachen Menge Wasser auf, erhitzte die Solution zum Kochen und setzte portionenweise so lange reines kohlensaures Natron hinzu, bis kein Aufbrausen mehr entstand. Der Sättigungspunct lässt sich nicht mit Lackmuspapier ermitteln, denn, da die beabsichtigte Verbindung entschieden alkalisch reagirt, so enthält die Flüssigkeit nach dem Aufhören der sauren Reaction noch nicht genug Basis, treibt daher auf weitern Zusatz von Soda noch Kohlensäure aus und zwar so lange, bis das Verhältniss der Säure zur Basis nach Aequivalenten wie 1 zu 2 geworden ist. Dieser Sättigungspunct kann aber nur in der Hitze erreicht werden. Nach erfolgter Sättigung wurde die Salzlauge zur Trockne verdunstet. Das Salz ist zwar krystallisirbar, aber wegen seiner leichten Löslichkeit nur schwierig; erwägt man dann noch, dass es verschiedene Mengen Krystallwasser bindet, nämlich, wenn die Lösung concentrirter und wärmer ist, 14, wenn sie verdünnter und kälter ist, 24 Aeq., so muss vom praktischen Standpuncte aus, das Eindampfen der Salzlauge zur Trockne dem Krystallisiren unbedingt vorgezogen werden.

Wie bei dem phosphorsauren Eisenoxyduloxyd, bedarf man zur Präcipitation des Arseniats auf 4 Aeq. Eisenvitriol (der selbstverständlich noch nicht höher oxydirt sein darf) 2 Aeq. arsensaures Natron, und die gegenseitige Einwirkung erfolgt dann nach folgender Gleichung:

$$4\text{ Aeq. } FeO + SO^3 + 7\,HO \text{ und } 2\text{ Aeq. } 2\,NaO + HO + AsO^5 = \underbrace{1\text{ Aeq. } 3\,FeO + AsO^5 + 8\,HO}_{\text{Niederschlag}},$$

$$\underbrace{4\text{ Aeq. } NaO + SO^3,\ 1\text{ Aeq. } FeO,\ 1\text{ Aeq. } AsO^5 \text{ und } 22\text{ Aeq. } HO.}_{\text{Lösung}}$$

Demgemäss wurden 3 Gewth. krystallisirter Eisenvitriol in 60 Gewth. kalten Wassers, andererseits 2 Gewth.

eingetrocknetes arsensaures Natron in 40 Gewth. kalten Wassers gelöst, letztere Lösung zu der ersteren unter beständigem Umrühren gesetzt, der entstandene Niederschlag nach erfolgtem Ablagern auf ein Filter gebracht, mit kaltem Wasser so lange ausgewaschen, bis dasselbe auf Zusatz von Baryumchlorid keine Trübung mehr erlitt, dann das Filter auf einer mehrfachen Lage von Druckpapier ausgebreitet, an der freien Luft ohne künstliche Wärme getrocknet, hierauf fein gerieben und in ein Glas verschlossen.

Der Niederschlag sieht, wie das analoge Phosphat, im Anfange weiss aus; während aber dieses bei seiner theilweisen höheren Oxydation an der Luft eine blaue Farbe annimmt, geht die Farbe des arsensauren Eisenoxyduls unter denselben Umständen in dunkles Olivengrün über. Ein anderer Unterschied dieser beiden Präparate ist der, dass das Phosphat beim Trocknen seine lockere Beschaffenheit behält und sich leicht vom Papiere abtrennen lässt, das Arseniat dagegen beim Trocknen zu festen Stücken zusammenschrumpft, an denen das Papier so stark haftet, dass es nur theilweise davon zu befreien ist. Will man daher am Arseniat nichts verlieren und auch keine Papierfasern darin haben, so thut man am besten, es noch feucht vom Filter auf eine Glasplatte oder einen flachen Porcellanteller zu streichen und dann vollends austrocknen zu lassen.

Die getrockneten Stücke des Präparats besitzen eine tief grasgrüne Farbe, und geben durch Zerreiben ein dunkel olivengrünes Pulver. Bei 100^0 nimmt es unter Verlust des grösseren Theils Wasser eine graugrünliche Farbe an; in der Glühhitze entweicht der Rest des Wassers und der Rückstand sieht nun graubräunlich aus. Arsensäure geht dabei nicht fort. In Wasser löst es sich nicht; Salzsäure löst es leicht mit goldgelber Farbe auf, diese Lösung wird durch Kaliumeisencyanid dunkelblau gefällt und durch Kaliumschwefelcyanid blutroth gefärbt.

Zur Analyse wurde die Verbindung verwendet, nach-

dem sie fein gepulvert einige Tage unter der Luftpumpe neben Chlorcalcium gelegen hatte.

I. 10 Gran davon löste man in Salzsäure, setzte der Lösung einige Blättchen chlorsaures Kali hinzu und erhitzte, um alles Eisen in Oxyd überzuführen, fügte dann Kalilauge im Ueberschuss hinzu, verdampfte zur Trockne, glühte die Masse schwach und behandelte sie mit Wasser. Das dabei ungelöst gebliebene Eisenoxyd wog nach dem Glühen 3,872 Gran.

Die kalinische Flüssigkeit lieferte durch Uebersättigen mit Salzsäure, Zusatz von schwefelsaurer Magnesia nebst Salmiak, dann Ammoniak, und weitere Behandlung der gefällten arsensauren Ammoniak-Magnesia, 5,120 Gran $2\,MgO + AsO^5$, worin 3,799 Gran Arsensäure.

II. In den Eisenoxyduloxyd-Phosphaten hatte ich das neben dem Oxydule vorhandene Oxyd stets durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die salzsaure Lösung und Berechnung aus dem Gewichte des dadurch ausgeschiedenen Schwefels quantitativ bestimmt. Da sich dieser Weg bei dem Arseniate nicht benutzen liess (weil dabei auch die Arsensäure mit in den Process gezogen wurde), so bediente ich mich hier des Kupferchlorürs nach dem vor Kurzem von Cl. Winkler im Journ. für prakt. Chem. Bd. XCV. S. 417 ausführlich beschriebenen Verfahren. Meine Kupferchlorürlösung war von der Beschaffenheit, dass 9,6 C.C. derselben 1,6 Gran Eisen aus dem Zustande des Oxyds in den des Oxyduls zurückführten, mithin 2,2857 Gran Eisenoxyd anzeigten. 10 Gran meines Arseniats in Salzsäure kalt gelöst, mit Wasser verdünnt und mit ein paar Tropfen Schwefelcyankaliumlösung versetzt, verlangten bis zu dem Puncte, wo die durch letzteres Reagens hervorgebrachte Röthung wieder verschwand, 8,1 C.C. Kupferchlorürlösung, welche daher 1,9285 Gr. Eisenoxyd entsprechen. Diese von den in I. erhaltenen 3,872 Gr. Eisenoxyd abgezogen, bleiben 1,9435 Gr., welche 1,7491 Gr. Eisenoxydul entsprechen.

Den Verlust von 10 Gran als Wasser angesetzt, er-

giebt sich folgende procentische Zusammensetzung des Präparates:

	Gefunden	Aequivalente	Berechnet
Eisenoxydul	17,491	6	17,938
Eisenoxyd..	19,285	3	19,931
Arsensäure..	37,990	4	38,214
Wasser.....	25,234	32	23,917
	100,000		100,000

und glaube ich, ungeachtet der Differenzen in den gefundenen und berechneten Zahlen für dasselbe die Formel $2(3 FeO + AsO^5 + 8 HO), 3 Fe^2O^3 + 2 AsO^5 + 16 HO$ aufstellen zu dürfen.

Eine andere Frage ist freilich, ob das Verhältniss von 2 Aeq. Oxydulsalz und 1 Aeq. Oxydsalz immer dasselbe bleibt oder, wie bei dem Phosphate, Schwankungen unterliegt, und muss die Beantwortung derselben weiteren Forschungen vorbehalten bleiben.

Sehen wir uns unter den in der Natur vorkommenden Arseniaten des Eisens um, so finden wir, dass unser Präparat dem Würfelerz am nächsten steht, welchem Berzelius die Formel

$$3 FeO + AsO^5, 3 Fe^2O^3 + 2 AsO^5 + 18 HO$$

gegeben hat. —

Die von dem Präparate getrennte Salzlauge trübt sich, wie beim Phosphate, und setzt einen gelblich weissen flockigen Niederschlag von arsensaurem Eisenoxyd ab, der nach dem Trocknen die Formel $Fe^2O^3 + AsO^5 + 8 HO$ hat und beim Glühen, unter Verlust des Wassers und eines Theils der Säure, eine braune Verbindung $= 3 Fe^2O^3 + 2 PO^5$ zurücklässt.

Ueber die Bestimmung des Santonins in den Santonintabletten;

von

Dr. Rieckher*).

Das von H. Trommsdorff zuerst in den ungeöffneten Blüthenköpfchen von *Artemisia contra* aufgefundene krystallisirbare Princip, das einen Theil der Wirksamkeit des Wurmsamens repräsentirt und mit dem Namen Santonin bezeichnet wurde, gehört keineswegs zu der Classe von organischen Verbindungen, zu welchen es nach der Endsilbe seines Namens gehören sollte (Chinin, Strychnin); es ist stickstofffrei und nicht im Stande, gegenüber den Säuren die Rolle einer Base zu spielen und wirkliche Salze zu bilden. Ebensowenig zeigt es Aehnlichkeit mit Salicin, das unter bestimmten Umständen sich in Zucker und Saligenin spalten lässt. Es verhält sich weit mehr als eine wirkliche Säure und die richtigste Bezeichnung dafür wäre Santonsäure. Ueber den Zusammenhang mit dem ätherischen Wurmsamenöl, oder ob wirklich ein solcher besteht, sind wir ebenfalls nicht vollständig aufgeklärt, obwohl nach einer älteren Arbeit von Völker eine gewisse Beziehung zu existiren scheint in der Art, dass das letztgenannte der Alkohol oder das Aldehyd der Santonsäure sein könnte, Wurmsamenöl und Santonsäure sich zu einander verhielten wie Alkohol oder Aldehyd zu Essigsäure. Unsere Literatur ist in Betreff des Santonins gleichfalls etwas mager; Duflos in seinem chemischen Apothekerbuch erwähnt desselben gar nicht; in seiner Anleitung zur Prüfung chemischer Arzneimittel gedenkt er so wenig wie das Handwörterbuch der Löslichkeit in Chloroform, so dass es fast scheinen will, als ob man eine stiefmütterliche Behandlung einem Stoffe angedeihen lassen wolle, der in grosser Menge producirt und ebenso auch consumirt wird. Das eigen-

*) Separatabdruck aus dem neuen Jahrbuche für Pharmacie.

thümliche Verhalten des Santonins, seine Unlöslichkeit in Säuren und seine Löslichkeit in Alkalien mag zum grossen Theil Schuld sein, dass man einem Artikel bisher wenig Gehör schenkte, der es aber um so mehr verdient, als hier einem absichtlichen oder zufälligen Betruge Thür und Fenster geöffnet sind, nämlich die Prüfung der Santonintabletten. Obwohl die neueren Pharmakopöen sämmtlich hierzu Vorschriften geben, jede derselben einen Gehalt von $^1/_2$ Gran Santonin vorschreibt, so sind es im Allgemeinen weniger Apotheker, als vielmehr Conditoren, die mit der Verfertigung sich abgeben. Der Preis derselben, durch Concurrenz nach und nach herabgedrückt, gestattet einen geringeren Nutzen, und so scheint es fast auf der Hand zu liegen, dass entweder die Menge des Santonins vermindert, oder die des Zuckers vermehrt wird, um noch in lohnender Weise zu arbeiten. In einer der letzten Privatversammlungen von Collegen in Bietigheim ward nicht allein des geringen Nutzens bei der Bereitung, sondern auch einer groben Nichtberücksichtigung des Santoningehalts gedacht, welche Umstände mich bewogen, die Bestimmung des Santonins quantitativ zu versuchen.

College P. in Murrthal, der längere Zeit die Anfertigung von Santonintabletten unter seiner Aufsicht durch einen Conditor besorgen liess, erwähnt bei der Empfehlung seines Präparats die Chloroformprobe, ohne jedoch das Nähere darüber zu bemerken. Da die Anwendung anderer Lösungsmittel umständlicher, auch die Resultate (bei Anwendung von Alkalien) ungenauer sich zeigten, so wurde das Chloroform als Lösungsmittel angewandt.

Zwei Fragen waren indessen vor Allem zu beantworten: 1) löst Chloroform in der That nur Santonin und nicht auch Zucker? und 2) welche Menge des Lösungsmittels muss angewandt werden, um alles Santonin in Lösung zu bekommen? Es bedarf keiner besonderen Erwähnung, dass nur reines Chloroform angewandt werden darf, das keine Spur einer sauren Reaction zeigt

und auf einem Uhrglase verdunstet, keinen Rückstand hinterlässt.

Zur Beantwortung der ersten Frage wurden zwei Santonintabletten in einem erwärmten Porcellanmörser zerrieben und das Pulver einer mässigen Wärme ausgesetzt, um alle hygroskopische Feuchtigkeit zu entfernen. Es scheint mir dies um so nöthiger, als die Conditoren zur Erzielung eines steiferen Eiweissschaumes einen kleinen Zusatz von Essigsäure machen. Wird dieses scharf ausgetrocknete Pulver mit Chloroform digerirt, abfiltrirt und das Filtrat im Wasserbade abdestillirt, so bleibt das Santonin zurück als weisse krystallinische Kruste, welche, mit Wasser übergossen, einige Stunden in Berührung damit blieb. Das Filtrat mit Kupfervitriollösung und Aetznatron versetzt, gab sogleich einen hellblauen, voluminösen Niederschlag, der beim Erhitzen sich schwärzte. Die Gegenwart von Zucker ist demnach nicht nachzuweisen und darf also mit Bestimmtheit angenommen werden, dass aus dem von Feuchtigkeit befreiten Pulver Chloroform nur Santonin auflöst.

Die Beantwortung der zweiten Frage hat ebenfalls keine Schwierigkeit, da das Santonin in Chloroform leicht löslich ist; vielmehr hängt das Meiste vom Apparate ab, der die Gewinnung des Chloroforms gestattet ohne einen zu grossen Verlust. Mit 1 Unze Chloroform lässt sich in einem entsprechenden Deplacirungs-Apparate der Gehalt von 1 — 2 Tabletten an Santonin vollständig ausziehen in der Weise, dass die letzten Tropfen des ablaufenden Chloroforms auf einem Uhrglase verdunstet, keinen Rückstand hinterlassen, also das früher Abgelaufene den ganzen Santoningehalt enthält. Sollte indessen die Methode praktisch werden, so müsste dieselbe möglichst genau sein neben geringstem Verlust an Lösungsmittel. Ich habe die gleichen Quantitäten Material mit 1½ — 3 Unzen Chloroform behandelt und niemals betrug der Verlust mehr als 9 — 11 Proc.; letzterer steckt zu ¾ in der ausgezogenen Masse und kann bis zur angegebenen Grösse

wie ich weiter unten mittheilen werde, wieder gewonnen werden, so dass der wirkliche Verlust an Chloroform kaum in Betracht kommt.

Die Bestimmung des Santonins ist eine directe und erfordert deshalb die grösste Genauigkeit und eine sehr feine Waage. Ich bediente mich eines 2″ hohen, etwas bauchigen und 1″ weiten Glases, das etwa 4 Unzen Wasser fasst, auf dasselbe passt ein Kork, der mittelst einer einfachen Bohrung eine an einem Ende ausgezogene Glasröhre durchschieben lässt. In dieselbe wird, nachdem sie vollständig ausgetrocknet ist, ein kleiner Bausch von Baumwolle ziemlich fest eingeschoben, hierauf das Pulver geschüttelt, Porcellanmörser und Glanzpapier mit Baumwolle aus- und abgerieben und so auf das fest aufliegende Pulver ein Baumwollenpfropf gesetzt, der auch das Innere der Röhre reinigt. Der Kolben wurde zuvor wohl gereinigt und im Wasserbade bei 100^0 ausgetrocknet und gewogen. Nachdem mittelst des Korkes die Röhre aufgesetzt ist und der Apparat mit Hülfe eines Stativs hinlängliche Festigkeit erhalten hat, wird das Chloroform aufgegossen und die obere Mündung der Röhre mit einem Kork leicht verschlossen. Anfangs bediente ich mich einer Röhre, welche etwa 12 C. C. fasste und 1′ lang war; das Pulver mit der Baumwolle nahm etwa $^1/_3$ der Röhre ein und das Chloroform musste nach und nach aufgegossen werden. Später nahm ich eine weitere, doppelt so lange Röhre, welche 60 C. C. fasste, goss alles Chloroform auf einmal auf und erreichte meinen Zweck in etwas kürzerer Zeit. Die Flüssigkeitssäule war jetzt 10—15mal höher als die Pulverschicht und lief leicht und ziemlich vollständig ab. Die Procedur der Deplacirung findet schneller oder langsamer statt, je nachdem das Pulver mehr oder weniger fest eingestampft ist, und giebt hier die eigene Praxis den besten Anhaltspunct.

Nachdem alle Flüssigkeit abgelaufen, giesst man 10 bis 12 Tropfen Chloroform auf, nimmt das Glas mit dem

abgelaufenen Chloroform weg, fängt die nun herabrinnenden Tropfen in einem reinen Uhrglase auf und lässt in gelinder Wärme verdunsten; bleibt kein Rückstand, so war die Masse vollständig von Santonin befreit. Das Glas, die Chloroformlösung enthaltend, wird mit einem durchbohrten massiven Kautschukstopfen und einer einmal gebogenen Glasröhre versehen und mit einem kleinen Liebig'schen Kühlapparate aus Glas verbunden ein lang- und enghalsiges Kochfläschchen und im Wasserbade das Chloroform abdestillirt. Nachdem das Gefäss leer geworden, kommt dasselbe in den durch kochendes Wasser erhitzten kupfernen Trockenschrank, wird vollständig ausgetrocknet und dann gewogen. Bei den nachfolgenden Versuchen wurde, das würtemb. Medicinalpfund von 12 Unzen = 357,6337 Grm. gesetzt, 1 Gran = 0,06209 Grm. angenommen.

I. 2 Stück Santonintabletten aus einer Stuttgarter Apotheke entnommen, wogen zusammen 68 Gran und gaben 0,047 Grm. Santonin = 0,7569 Gran.

II. 2 Stück, die aus einer andern Stuttgarter Apotheke entnommen, wogen 65 Gran und gaben 0,054 Grm. Santonin = 0,8374 Gran.

III. 1 Stück dito aus einer dritten Stuttgarter Apotheke entnommen, wog 45 Gran und gab 0,042 Grm. Santonin = 0,6764 Gran.

IV. 2 Stück dito aus derselben Officin wogen 63 Gran und gaben 0,055 Grm. Santonin = 0,8858 Gran.

V. 3 Stück aus einer hessischen Apotheke aus Darmstadt bezogen, wogen 87 Gran und gaben 0,063 Grm. Santonin = 1,0146 Gran.

VI. 4 Stück aus meiner jetzigen Quelle bezogen, wogen 95 Gran und gaben 0,112 Grm. Santonin = 1,8038 Gran.

VII. 1 Stück aus meiner früheren Quelle bezogen, wog 38 Gran und gab 0,926 Grm. Santonin = 0,4187 Gran.

Berechnet man die erhaltenen Resultate auf 1 Stück

(unter Annahme, dass dieselben gleich schwer gewogen haben) und stellt das Gewicht und den Gehalt an Santonin neben einander, so erhalten wir:

Von I.	wiegt 1 Stück	34 Gran	u. enthält	0,3784	Gran	Santonin
„ II.	„ „	$32^1/_2$ „	„ „	0,4187	„	„
„ III.	„ „	45 „	„ „	0,6764	„	„
„ IV.	„ „	$31^1/_2$ „	„ „	0,4429	„	„
„ V.	„ „	29 „	„ „	0,3382	„	„
„ VI.	„ „	$23^3/_4$ „	„ „	0,4509	„	„
„ VII.	„ „	38 „	„ „	0,4187	„	„

Vergleicht man den Gehalt der Tabletten an Santonin unter einander und nimmt das Product III., das die doppelte Schwere eines gewöhnlichen hat, aus, so sehen wir, dass keines wirklich $^1/_2$ Gran enthält, am nächsten daran stehen VI. und IV., passiren mögen II. und VII., entschieden zu wenig enthalten I. und V.

Diese Betrachtung ergiebt sich aber nicht ganz als richtig; sie basirt auf dem Gehalt an Santonin und lässt das Gewicht des einzelnen Stückes ausser Acht, welches zwischen $23^3/_4$ und 38 Gran schwankt, wenn wir das Product III. als aussergewöhnlich ausschliessen. Die Verwendung von 2 und 3 Stück Tabletten, ohne das Gewicht jeder einzelnen vorher bestimmt zu haben, ist dadurch zu erklären, dass dieselben durch den Transport gelitten hatten und theilweise zerbröckelt waren. Dass es unrichtig ist, aus VI., welches 4 Tabletten im Gewicht von 95 Gran, einfach das Mittel = $23^3/_4$ Gran zu nehmen, kann wie folgt nachgewiesen werden.

VI. 4 Stück aus meiner jetzigen Quelle bezogen, wogen 95 Gran und zwar:

1. wog	31 Gran,	enthält	0,03654 Grm.	= 0,5884	Gran	Santonin
2. „	24 „	„	0,02829 „	= 0,4556	„	„
3. „	20 „	„	0,0238 „	= 0,3833	„	„
4. „	20 „	„	0,0239 „	= 0,3833	„	„
	95 Gran		0,112 Grm.	1,8106	Gran	Santonin

Während nach der oberen Zusammenstellung Ver-

such VI. das beste Resultat gab, zeigt die untere, dass 1. mehr als $^1/_2$ Gran, 2. $^1/_{10}$ weniger als $^1/_2$ Gran enthält, 3. und 4. dagegen nur etwa $^2/_3$ von $^1/_2$ Gran.

Es lassen sich die Resultate noch unter einander vergleichen a) nach dem Verhältniss des Santonins zur Masse und b) nach dem Gehalt des Santonins, den vorgeschriebenen Gran = 100 gesetzt.

a) Das Verhältniss des Santonins zur Masse ist:

bei	VI.	wie	1 : 52,66
„	III.	„	1 : 66,53
„	IV.	„	1 : 71,12
„	II.	„	1 : 77,62
„	V.	„	1 : 85,74
„	I.	„	1 : 89,84
„	VII.	„	1 : 90,75.

b) Der Gehalt des Santonins: $^1/_2$ Gran = 100 gesetzt (der Versuch III. hierbei ausgeschlossen), so enthält:

V.	67,64	Proc.
I.	65,69	„
VII.	83,74	„
II.	83,73	„
IV.	88,58	„
VI.	90,19	„

Während nach der Zusammenstellung von a) mit der Zunahme der Masse die Menge des Santonins abnimmt, jedoch nicht ganz consequent, giebt die von b) ein Resultat, das dem bereits oben gegebenen nahe kommt; nehmen wir als grösste Abweichung von $^1/_2$ Gran ein Manco von 20 Proc. an, so wären VII., II., IV. und VI. noch zu dulden, V. und I. dagegen auszuschliessen, was wir schon oben angegeben.

So lange das Gewicht der Santonintabletten so grosse Schwankungen zeigt, wird es mit dem anbefohlenen $^1/_2$ Gran seine Schwierigkeiten haben. Dagegen kann ich diesen Gegenstand nicht verlassen, ohne der Aeusserung meines ehrenwerthen Collegen Jessen in Plauen zu er-

wähnen und dieselbe der allgemeinen Prüfung zu unterstellen. Bei der Generalversammlung des süddeutschen Vereins in Wiesbaden theilte er mir mit, dass er vom Conditor aus Zucker und Eiweiss sich die Tabletten von der gewöhnlichen Grösse verfertigen lasse, dieselben, wenn vollständig trocken, auf ein durchlöchertes Blech mit der Spitze nach unten setze und jetzt mit Hülfe einer kleinen Pipette eine Auflösung von Santonin in Chloroform in Form weniger Tropfen aufgebe. Durch Stehenlassen an einem mässig warmen Orte verdunstet rasch das Chloroform und das Santonin ist in der gewünschten Menge in jeder Tablette, gleichgültig wie gross deren Gewicht auch sein mag. Die Chloroformlösung bereitet derselbe sich so, dass durch Versuch bestimmt wird, wie viele Tropfen nach dem Verdunsten genau $^1/_2$ Gran Santonin hinterlassen. Ich werde im Interesse der Sache diesen Gegenstand verfolgen und mir erlauben, darüber nochmals zu berichten.

Schliesslich noch Weniges über die Gewinnung des Chloroforms, dessen leichte Verflüchtigung bekannt ist. Bei den Destillationen, welche ich in den letzten 14 Tagen vorgenommen, habe ich genau die angewandte Menge, so wie den Verlust notirt, und zwar:

1.	bei 1 Unze $6^1/_2$ Drachmen		betrug	der	Verlust	70 Gran = 8,04 %
2.	„ 2 Unzen		„	„	„	140 Gran = 14,58 %
3.	„ 2 „		„	„	„	90 Gran = 9,37 %
4.	„ 2 „	2mal destillirt	„	„	„	170 Gran = 14,58 %
5.	„ 2 „		„	„	„	110 Gran = 11,46 %
6.	„ $2^1/_2$ „	2mal destillirt	„	„	„	180 Gran = 15 %
7.	„ 3 „	$7^1/_6$ Drachmen	„	„	„	240 Gran = 12,83 %

8. bei 3 Unzen betrug der Verlust 180 Gran = 11,11 %
9. „ 3 „ „ „ „ 120 Gran = 8,33 %.

Dabei ist in Rechnung zu bringen, dass unter Verlust auch diejenige Menge Chloroform begriffen ist, welche in der Glasröhre und in der Baumwolle zurückgehalten wird, ferner bei grösserer Menge Substanz auch mehr in der Masse zurückbleiben muss. Um das in der ausgezogenen Masse enthaltene Chloroform zu gewinnen, giesst man etwa $^1/_2$ Unze Wasser auf und verdrängt das Chloroform; den grössten Theil der wässerigen Flüssigkeit zieht man ab, setzt, um das Schäumen zu verhindern, Chlorcalcium oder ein von Krystallwasser befreites Salz (*Magnesia sulfur. dilaps.* oder *Natr. sulfur. dilaps.*) in genügender Menge zu und destillirt im Wasserbade das Chloroform ab. Auf diesem Wege können von dem Verlust noch 75 Proc. wieder gewonnen werden, so dass der eigentliche Verlust sich jetzt noch auf ein Minimum reducirt.

Schliesslich möchte ich auch andere Collegen veranlassen, den Vorschlag von Jessen zu prüfen und ihre Resultate zu veröffentlichen.

Marbach, den 10. März 1866.

Resina Jalappae und seine Verfälschung mit dem Harze aus der stengligen Jalappe;

vom

Apotheker Kohlmann in Reudnitz.

Eine der im pharmaceutischen Verkehr vorkommenden unschuldigsten Verfälschungen ist, vom medicinischen Standpuncte aus betrachtet, wohl die oben angedeutete, da nach den Untersuchungen von Bernatzik beide Harze von gleicher Wirksamkeit sein sollen; wenn man

aber in Erwägung zieht, dass das Loth *Resina Jalappae e stipit.* in den Preislisten der Droguisten mit etwa 5 Ngr., das reine Wurzelharz aber mit 24 Ngr. notirt ist, so kann dem Apotheker eine möglicher Weise statt gefundene Mischung beider Harze nicht gleichgültig sein.

Bernatzik giebt in seinen sehr umfangreichen Untersuchungen über *Rad. Jalappae* ein Methode der Nachweisung des Stengelharzes im Wurzelharze, welche auf den verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen der Grundbestandtheile beider Harze in Chloroform beruht; allein diese Methode hat den Uebelstand, dass sie erstens längeren Zeitaufwand, so wie mehrfache sehr subtile Wägungen und einen nicht unbeträchtlichen Chloroformverbrauch erfordert, schliesslich aber kaum ein quantitatives, sondern mehr nur ein qualitatives Resultat ergiebt.

Indem ich mich nun bemühte, eine andere Methode aufzufinden, welche obige Uebelstände vermeidet, glaubte ich keine bessere wählen zu können, als diejenige, welche sich auf das specifische Gewicht gründet. Bekanntlich ist das Jalappenwurzelharz sehr schwer, das Stengelharz aber bedeutend leichter, es lag also ganz nahe, dieses Moment zur quantitativen Bestimmung beider Harze zu benutzen.

Um das specifische Gewicht des Jalappenharzes zu finden, zerbricht man dasselbe in kleine Stückchen von der Grösse eines Stecknadelkopfes oder darüber, bringt eine gerade Anzahl derselben in ein gewöhnliches Mixturglas, übergiesst mit Glycerin und setzt nun nach und nach so viel Wasser zu, bis nach dem Schütteln und Ruhigstehenlassen die eine Hälfte der Stückchen nach oben, die andere Hälfte nach unten zu drängt; das so erhaltene, von den Harzstückchen befreite, verdünnte Glycerin bringt man nun in das 1000 Granglas, bestimmt hierdurch das spec. Gewicht und hat somit auch das des Jalappenharzes. Ich fand auf diese Weise das spec. Gewicht von selbstbereitetem Wurzelharz zu 1,146, das von

selbstbereitetem Stengelharz zu 1,047, während ein mir zur Untersuchung übergebenes Jalappenharz ein spec. Gewicht von nur 1,136 zeigte.

Hält man diese Zahlen, deren Richtigkeit durch mehrfache Versuche festgestellt wurde, fest, so ist es sehr leicht, den Procentgehalt des Stengelharzes im Wurzelharze zu bestimmen. Bezeichnen wir das spec. Gewicht des Wurzelharzes mit a, das spec. Gewicht des Stengelharzes mit b und ferner die verschiedenen Mengen beider Harze in einer Mischung derselben entsprechend mit x und y, das spec. Gewicht der Mischung aber mit c, so verhält sich $x : y = (c - b) : (a - c)$, denn

$$\frac{x \times a + y \times b}{x + y} = c \text{ d. i. } \frac{x}{y} = \frac{c - b}{a - c}.$$

Nun ist im vorliegenden Falle a = 1146 *),
b = 1047,

es verhält sich somit in dem zu untersuchenden fraglichen Gemisch das Wurzelharz zum Stengelharz wie das spec. Gewicht des Gemisches weniger 1047 zu 1146 weniger dem spec. Gewicht des Gemisches; dies auf das von mir untersuchte Jalappenharz von 1,136 spec. Gew. angewandt, hat man:

Wurzelharz zu Stengelharz oder x zu y = (1136 — 1047) : (1146 — 1136), d. i. = 89 : 10.

Die untersuchte Probe bestand also aus 89 Theilen Wurzel- und 10 Th. Stengelharz, d. h. circa 10 Proc. Zusatz. Als praktisches Resultat ergiebt sich aber hieraus, dass, wenn man das erstere mit 24 Ngr., das letztere mit 5 Ngr. berechnet, jene Sorte nur einen Werth von 22 Ngr. hatte.

Die Ausführung der Bestimmung ist sehr einfach: man wendet zur Ermittelung des specifischen Gewichtes

---

*) Der leichteren Rechnung wegen sind die specifischen Gewichte nicht als gemischte Brüche, sondern als ganze Zahlen aufgeführt. K.

weder zu kleine Harzstückchen an, noch eine zu grosse Anzahl, um die Uebersicht über dieselben, da sie zuweilen mit einander adhäriren, was man durch tüchtiges Umschütteln beseitigt, zu erleichtern. Wem kein 1000 Granglas zu Gebote steht, hat eine grössere Menge Flüssigkeit anzuwenden, um sie mit dem Aräometer wiegen zu können, wenn man nicht vorzieht, ein beliebiges Glasstöpselgefäss zu tariren und auszuwiegen. Das gefundene specifische Gewicht in ganzer Zahl weniger 1047 giebt dann die Menge des Wurzelharzes an, während 1146 weniger jenes specifische Gewicht das Stengelharz repräsentirt, natürlich vorausgesetzt, dass man sich von der Abwesenheit etwaiger anderer Verunreinigungen überzeugt hat.

II. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Ueber die Giftwiesen in Westaustralien und Nordamerika;

von

Heinr. Fraas *).

Schon A. v. Humboldt macht in seinem ersten Bande „Ansichten der Natur“ p. 51 darauf aufmerksam, dass nackte, nur spärlich bewachsene Steinebenen in der Waldebene des Orinoko von den Einwohnern für Krankheiten erregend gehalten werden; — weshalb auch ganze Missionsdörfer daselbst verlassen wurden — und wirft die Frage auf: „Sollten die Steinplatten (*laxas*) bloss durch grössere Wärmestrahlung, oder auch chemisch auf den Luftkreis wirken?“ Das Interesse für diese Thatsache wird sich steigern, wenn man den, noch mehr über einen ähnlichen Gegenstand in das Einzelne eingehenden Artikel des Herrn Hofgärtners Bischof liest. Von ihm steht nämlich in der Wochenschrift „das Ausland“ Nr. 6, 1864, p. 143 unter dem Titel: „Die Giftwiese im Mac Almoresthal in Georgia“ Folgendes geschrieben: „Eine eigenthümliche Erscheinung im nordwestlichen Theil von Georgia, Süd- und Nord-Karolina, so wie auch in Tennessee, kommt in den Gebirgsgegenden vor. Man nennt sie Milch Sick (kranke Milch), die ihre Entstehung giftigen Futterplätzen verdankt.“

Herr Bischof besuchte eine derartige Wiese und fährt folgendermassen in der Beschreibung fort: „In dem tief gelegenen Thale zwischen den beiden Bergen „Lookout“

*) Durch Professor Dr. Wittstein eingesandt. D. R.

und „Peagon“ liegt eine derartige Wiese sorgfältig umzäunt, um das Vieh abzuhalten. Ihre Vegetation war so grün und üppig wie die der benachbarten Wiesen. Nachdem ich mich vorher versichert hatte, dass das Betreten dieses Platzes für Menschen keine Gefahr bringt, so war mein erster Gedanke, es müssen diese Nachtheile von giftigen Pflanzen herrühren, die an anderen Stellen, wo diese Krankheit nicht herrsche, noch unbekannt sind. Ich durchsuchte nun diesen Platz nach allen Richtungen, ohne eine mir auffallende Pflanze zu entdecken, die ich nicht auch ausserhalb der Umzäunung wieder gefunden hätte. Damit will ich zwar die Möglichkeit nicht absprechen, ob mir, bei einer so dick bewachsenen Wiese von solcher Ausdehnung eine kleine Giftpflanze nicht dennoch entgangen ist, da ich mit einiger Beklommenheit vor der Ansteckung dieser Krankheit den Platz durchsuchte; was aber meine Ansicht über giftige Pflanzen am ersten zum Schwanken brachte, war der Umstand, dass diese Stellen nur so lange jene nachtheiligen Folgen für das Vieh behalten, als der Thau auf den Gräsern haftet, und dann vermeidet auch das Vieh durch den eigenthümlichen widerlichen Geruch der Giftpflanzen instinktmässig solche Stellen.“

„Die Gebirgsformation, welche diese Gegend umgiebt, besteht aus schwarzem Schiefer, Kalk und Sandstein. Da mir natürlich keine Gelegenheit geboten war, die tödtlichen Wirkungen dieser Weide selbst zu beobachten, die in dortiger Gegend so allgemein bekannt sind, so kann ich nur erzählen, was mir aus glaubwürdiger Quelle zukam.“

„So lange Thau auf dieser Wiese liegt, sterben alle grasfressenden Thiere vom Genusse der darauf befindlichen Pflanzen, und zwar je stärker der Thau, desto schneller und heftiger die Wirkung. Ist die Wiese abgetrocknet, so schadet das Gras nicht mehr, was auch durch Erfahrungen insofern festgestellt wurde, als die Leute unter Mittagszeit das Vieh ohne Furcht auf die

Weide lassen; nur gegen den Abend wird zeitig eingetrieben.“

„Besonders Pferde und Kühe gingen schon viele auf diese Art zu Grunde, und wie viele Opfer mögen gefallen sein, bis man die Gefahr auf so enge Grenzen zu beschränken vermochte. Hat das Vieh nur wenig bethaute Pflanzen gefressen, so wird die Krankheit eine langsame, und unglücklicher Weise dann erst spät erkannt, wenn die Milch und Butter des Thieres, besonders letztere, tödtlich auf den Menschen gewirkt haben. Sind auch solche vereinzelte Fälle bekannt, wo davon ergriffene Menschen gerettet wurden, so war ihre Heilung doch nur sehr unvollkommen, und sie siechten für ihre Lebenszeit. Auch das Fleisch von solchen erkrankten Thieren tödtet die Menschen und Raubthiere, und — ein Umstand, der dabei wohl zu beachten ist — selbst im gekochten Zustande behält es die giftige Eigenschaft bei. Die Erscheinungen nach dem Genusse sind folgende: Mattigkeit in den Gliedern, Traurigkeit und Ekel vor allen Speisen, heftiger Durst, hervortretende entzündete Augen, denen ein übelriechender Geruch entströmt, entzündeter Magen und Brechreiz, trockene Haut bei fast unverändertem Puls, dann der Tod.“

„Fragt man nun bei den Leuten nach ihrer Meinung über die Ursache dieser höchst auffallenden Erscheinung, die leider bis zur Zeit noch nicht wissenschaftlich aufgeklärt ist, so sind ihre Ansichten sehr getheilt; manche glauben, es sei Malaria, die aber unmöglich so enge Gränzen halten würde, dass das Vieh längs der Umzäunung auch ohne Schaden des Morgens und Abends auf die Weide geht, Malaria auch noch überdies in der Ebene und an sumpfigen Stellen von allen südlichen Staaten vorkommt, ohne solche Wirkungen zu erzeugen. Andere schreiben es giftigen Ausdünstungen aus der Erde zu, und vermuthen Blei, Antimon oder Arsenik in grossen Quantitäten im Untergrund. Blei kommt allerdings in der Nähe sehr viel vor, und dass die Ausdünstung der Erde hierbei eine grosse Rolle spielt, beweisen wohl die schädlichen Niederschläge in dem Thau am besten.“

Herr Bischof giebt weiter an, dass diese Gegend sehr reich an heilkräftigen Mineralquellen sei, die Eisen, Schwefel, Salze, worunter auch die der Magnesia u. s. w. mit sich führten, so wie auch dass die Vegetation eine sehr mannigfaltige und üppige sei.

Den hier aufgezählten Thatsachen zufolge wird eine Erklärung dieser giftigen Wirkung der Wiesen in Mac Almoresthal nur schwer zu geben sein. Auch sind diese Erscheinungen, welche Herr Bischoff grösstentheils ja selbst erst von anderen in Erfahrung brachte, so merkwürdiger Art, dass man berechtigt ist, über die Richtigkeit einigen Zweifel zu äussern; jedenfalls müsste man, insofern die Ursache sicher gefunden werden soll, an Ort und Stelle die genauesten Beobachtungen erst anstellen.

Nach dem Mitgetheilten kann nicht angenommen werden, dass anorganische aus der Erde sublimirende Stoffe die giftige Wirkung hervorbringen, da das Vorhanden- oder Nichtvorhandensein von Thau durchaus nicht modificirend den Effect des Giftes beeinflussen würde; allerdings giftige Gase, wie Schwefelwasserstoff, die vom Wasser (Thau) gelöst werden, ausgenommen.

Näher liegt die Möglichkeit, dass giftige Pflanzen oder wenigstens niedere Pflanzenorganismen, wie mikroskopische Pilze, die Ursache des Todes der darauf weidenden Thiere sein können. Wenigstens sucht man auf dieselbe Weise ganz analoge Fälle, die bei uns vorkommen und in welchen auch Rinder und Schafe gewisse Weidestrecken nicht besuchen dürfen, ohne dass sie erkranken oder sterben, zu erklären. So befinden sich in Ungarn Felder, deren Abweiden nach Gewittern die Blutstaupe bei den Schafen erzeugt, eben so in Sachsen (*siehe Körbers „Magazin der gesammten Thierheilkunde 1848“*), und im Gebirge kommen Almen vor, deren Raum so begrenzt ist, wie der der Giftwiesen in Mac Almoresthal und welche wegen des „Geräusches“, einer Krankheit des Rindes, von der dieses auf solchen Almen weidende Thier befallen wird, gemieden werden.

Die directe Ursache derartiger Erscheinungen, welche zuweilen auch ein local epidemisches Auftreten der Krankheit hervorruft und für die man keine vollkommen befriedigende Erklärung geben kann, pflegt man mit den allgemeinen Ausdrücken, wie: „Malaria, Contagium und Miasma“ zu bezeichnen. („*Dr. Wald, das Vorkommen und die Entstehung des Milzbrandes*“.)

Die Wissenschaft giebt sich natürlich mit einer solchen Erklärung nicht zufrieden, und Viele suchten daher auch die Ursache dieser so local auftretenden Krankheiten, dieses Contagiums näher zu erforschen. So wurde behauptet, der Entstehung von Pilzen, — wie oben schon angedeutet worden ist — oder von niederen Thierorganismen, deren Entwickelung durch gewisse Verhältnisse des Ortes, wie Wärme, Feuchtigkeit u. s. w. besonders hervorgerufen wird, sei es zuzuschreiben, wenn die Thiere von derartigen Krankheiten befallen werden. Hier sucht auch Körber die Frage zur Entscheidung zu bringen, ob nämlich in den kümmerlich wachsenden Pflanzen (oder den Pilzen darauf), die auf den „Milzbranddistricten“ wachsen und als Futter dienen, die Ursache der Krankheit liege (Gabert, Gilber, Niemau, Gerlach, Haubner und andere Thierärzte zunächst), oder ob in einem nicht greifbaren Stoffe, ähnlich den krankmachenden Stoffen in der Cholera, Malaria, Gelbfieber (vielleicht auch dem Typhus)? —

Andere glauben wieder, in den in Fäulniss begriffenen organischen Stoffen das Uebel gefunden zu haben, indem die faulenden d. h. in einer Molecularbewegung sich befindenden Stoffe von der Luft fortgerissen mit dem gesunden, thierischen Organismus in Berührung kommen, diesen mit in ihre Bewegung der Molecüle hineinziehen und so den Tod hervorrufen.

In welcher Weise niedere Pflanzenorganismen Ursache von Krankheiten und dem Tode bei verschiedenen Thieren sein können, finden wir in mehreren Beispielen in einem Artikel von Professor Frank in den „thierärztlichen

Mittheilungen, 1865, Heft XI.“ Hier wird angeführt (p. 30), wie der Milzbrand mit niederen organischen Gebilden, welche die Ursache der Krankheit sein sollen, in Zusammenhang gebracht wurde, ferner, wie gastrische Leiden, der Dampf, die Lungenseuche dem schimmeligen Futter zugeschrieben werden, und ein Fall in England wird erwähnt, bei welchem Pferde in Folge des Genusses von schimmeligem Hafer krepirten.

Sô wie auf Pferde und Hohlhörner, so wirken Pilze auch z. B. auf Insekten, den Tod hervorrufend, oder zuweilen auch nur beschleunigend; denn einigen Zweifel erlauben wir uns dagegen auszusprechen, wenn Prof. Frank behauptet, dass z. B. bei der Seuche der Seidenraupen „das Wesen der Krankheit“ und die Ursache nur in dem Pilze — *Botrytis Bassiana* — besteht und dass dieser Pilz nicht das secundäre Uebel ist. Wenigstens stimmt diese Behauptung mit der Ansicht des Herrn v. Liebig nicht überein, welcher in einem Artikel: „Ueber die Natur der Pflanzenkrankheiten“, in der „Zeitschrift des landwirthsch. Vereins in Bayern, 1864, II.“ sagt: „die Seidenraupenkrankheit beruht wesentlich darauf, dass die Maulbeerblätter diejenigen Bestandtheile, welche zur Ernährung des Thieres nothwendig sind, nicht mehr in der richtigen Menge und Beschaffenheit enthalten,“ und weiter unten „die Seidenraupe wird nicht krank und liefert Seide, wo der Boden seinen vollen Gehalt an Pflanzennährstoffen noch besitzt“. Demnach könnte der Pilz in der Seidenraupe nur eine Folge einer schon vorhandenen Krankheit sein, die hervorgerufen wurde durch eine nicht vollkommene Ernährung des Thieres.

Der Betrachtung über den Einfluss von Pilzen auf den Gesundheitszustand der Thiere, geht eigentlich die der Wirkung auf höher organisirte Pflanzen voraus, und da sich diesem ein in neuerer Zeit sehr interessanter Streit: „über die Ursachen von Pflanzenkrankheiten“, anschliesst, so erlaube ich mir ein wenig hier vom eigentlichen Thema abzugehen. So wie Prof. Frank in seinem

Artikel der thierärztlichen Mittheilungen: „niedere pflanzliche und thierische Organismen in ihrem Verhältniss zum Thierkörper“, in mehreren Beispielen die Pilze als die Ursache von Krankheiten darstellt, so finden wir auch mehrfach die Ansicht vertreten, dass bei vielen Pflanzenkrankheiten z. B. Kartoffel- und Traubenkrankheit nur ein Pilz die alleinige und directe Ursache des Todes dieser Pflanzen ist. Besonders ist es Prof. de Bary (seine Ansichten über die Kartoffelkrankheit sind abgedruckt im „landwirthsch. Intelligenz-Blatt“ vom 10. März 1866), der das Verhalten des Pilzes *Botrytis infestans* genau untersuchte und denselben als die Ursache der Krankheit bei den Kartoffeln angiebt; er sagt: „Das Befremdende, welches der geschilderte ursächliche Zusammenhang der Krankheit für den Laien auf den ersten Blick haben mag, verschwindet völlig, wenn man sich auf dem Gebiete der Pflanzenpathologie weiter umsieht. Eine sehr grosse Menge von Pflanzen, cultivirte wie wild wachsende, werden von Schmarotzerpilzen der verschiedensten Art bewohnt, und diese erzeugen die Krankheit, indem sie sich auf der gesunden Pflanze ansiedeln und von ihren Bestandtheilen ernähren. Die Kartoffelkrankheit ist nur ein specieller Fall unter hundert ähnlichen,“ und weiter unten steht: „allein eine Reihe von Thatsachen macht es höchst wahrscheinlich, dass der in Rede stehende Pilz von jeher in dem Vaterlande der Kartoffel auf dieser vorgekommen und mit den Knollen in die kartoffelbauenden Länder aller Welttheile eingeschleppt worden ist“.

Aber dieser Ansicht steht auch hier die des Herrn v. Liebig entgegen, der, wie oben schon angegeben, nicht bloss die Ursache der Raupenseuche in einer unzureichenden Ernährung von *Morus alba* und somit der Seidenraupe findet, sondern auch die Krankheit von Kartoffeln und Trauben dem nicht vollen Gehalte an Pflanzennährstoffen im Boden zuschreibt, dem sie seit Jahrhunderten ohne Wiederersatz entzogen wurden. In dem oben schon angeführten Blatte: „Zeitschrift des land-

wirthsch. Vereins in Bayern, 1864, II.“ finden wir (p. 60) auf das Resultat eines Versuchs gestützt von H. v. Liebig den Satz: „Es folgt aus diesen Versuchen unwidersprechlich, dass die Bedingungen, welche die normale Entwickelung der Pflanzen beförderten, die nämlichen sind, welche die Krankheit verhüten, und dass demnach, da die gleichen äusseren Schädlichkeiten auf die Pflanzen der drei Felder einwirkten, die nächste Ursache der verderblichen Krankheit in dem Boden gesucht werden muss.“ Das Erscheinen des Pilzes bei der Pflanzenkrankheit wird hier nur als ein secundäres Uebel betrachtet. Der hier erwähnte Versuch wurde später wiederholt, ergab aber ein ganz verschiedenes Resultat, als in genannter Zeitschrift beschrieben ist, siehe: „landwirthsch. Wochenblatt die Schranne Nr. 11, 1866.“ Obgleich auch hier die Kartoffeln ganz unter denselben Verhältnissen wuchsen wie im ersten Versuche, so erkrankte doch keine.

Aus den oben erwähnten Thatsachen der Wirkung nieder organisirter Pflanzen auf Thiere, lässt sich mit Recht auf die Möglichkeit schliessen (wie oben schon kurz erwähnt wurde), dass die Erkrankung und der Tod, der erfolgt, wenn Thiere wie Rinder, Schafe u. s. w. an gewissen Orten weiden, durch die Entstehung solcher Pilze, wozu die Beschaffenheit des Ortes besonders beitragen mag, hervorgerufen werden kann. In Fäulniss sich befindende Stoffe, so wie höher organisirte giftige Pflanzenarten können ebenfalls verderbend wirken und zum epidemischen Auftreten einer Krankheit wird die Bodenbeschaffenheit und der jeweilige Stand des Grundwassers wohl als Ursache gelten können. In den „thierärztlichen Mittheilungen,“ 1865, Heft XI., p. 31, ist über letzteres mehr zu finden; und Heft X., 1865 steht p. 47: „Dieser Erreger des Anthrax wird auf einen nicht durchlassenden Untergrund, aber meist durchlassenden Oberboden zurückgeführt und dabei sei der Stand des Grundwassers als immer wechselnd erkannt worden.

Derartige Orte, die von weidenden Thieren ohne

Lebensgefahr nicht besucht werden können, und die sowohl bei uns wie in Amerika vorkommen, finden sich auch in Westaustralien und glaubt man dort allgemein, dass die vergiftende Wirkung hervorgebracht wird durch eine strauchartige Pflanze aus der Familie der Leguminosen — *Gastrolobium bilobum* (Hooker).

Diese Pflanze wächst nämlich an bestimmten Orten der Weideplätze in grosser Menge und soll den Tod, besonders bei Schafen nach sich ziehen, wenn sie davon fressen.

Herr Dr. Ferd. Müller, der sich in Australien — Melbourne — befindet, schickte mehrere Exemplare genannter Pflanze an Herrn Prof. Dr. Wittstein mit einem Brief folgenden Inhaltes: „Es wird Ihnen bekannt sein, dass weite Striche Westaustraliens als Weideland für Schafe, Rinder und Pferde unbenutzbar sind wegen des massenweisen Auftretens dieser schädlichen Pflanze und verwandter Arten, so wie auch gewisser *Gompholobium*-Arten; nun wäre es doch interessant zu wissen, in welchem Stoffe die tödtende Wirkung ruht. In Hooker's Journal werden Sie manche Mittheilung von Drummond über die Symptome, welche durch den Genuss des Gastrolobium herbeigeführt werden, mitgetheilt finden."

Leider konnte ich diesen Artikel von Drummond nicht bekommen, da Hooker's Journal in der kgl. Staatsbibliothek nicht vollständig vorhanden war. Prof. Wittstein hatte nun nicht bloss die Freundlichkeit, mir diese Gastrolobium-Species zur chemischen Analyse, deren Gang und Resultat weiter unten beschrieben ist, zu übergeben, sondern stand mir auch während meiner Arbeit mit seinem Rathe zur Seite.

Es ist selbstverständlich, dass ich bei meiner chemischen Untersuchung die Hoffnung hatte, das Räthsel zu lösen, nicht bloss wodurch diese Weideplätze in Westaustralien unbenutzbar werden, sondern auch worin die Möglichkeit einer giftigen Wirkung dieser Giftwiesen Amerikas zu suchen ist. Allein mit Bedauern muss ich

gleich von vorn herein erklären, dass die Resultate meiner Analyse dieser Gastrolobium-Art nichts zur Aufklärung der Sache beitragen, ich im Gegentheil der Ansicht von Drummond und der aller Schafzucht treibenden Landwirthe Westaustraliens mit dem Bemerken entgegentreten muss: „Das *Gastrolobium bilobum* ist — nach der chemischen Analyse zu urtheilen — nicht im Entferntesten giftig". Auch erzeugte ein Versuch, indem das lufttrockene Kraut einem Schafe direct zu fressen gegeben wurde, nicht die geringste Wirkung auf das Thier.

Vielleicht, dass eine andere Art von Gastrolobium oder Gompholobium vergiftend wirkt? — Aber bei der vorliegenden Species müssen die Beobachtungen nicht genau genug angestellt worden sein, denn sonst hätte sie Drummond nicht in der Weise beschuldigen können. Der Physiolog Isidore Pierre verlas in der Sitzung der Pariser Akademie vom 24. October eine Abhandlung über den Milzbrand bei Schafen und Rindern (*sang de rate des animaux d'espèce ovine et bovine*), in der er behauptet: „dass man in der Ernährung die erste Veranlassung des Uebels zu suchen habe, dass in einer Veränderung der Fütterungsweise das beste Mittel zu seiner Bekämpfung bestehe" und schreibt dem grossen Gehalte von plastischen Substanzen im Futter, besonders der Leguminosen, die daran sehr reich sind, die Entstehung des Milzbrandes zu; siehe: „Preuss. Annal. der Landwirthsch." und „Thierärztliche Mittheil. Heft X., 65, p. 54" und was besonders für Westaustralien gelten könnte, wäre in dem Satze: „In den Leguminosen, wie sie als Futter verbraucht werden, bilden die Blattorgane einen ansehnlichen Theil des Gesammtgewichts der Pflanzen; die Pflanzen erreichen aber in der trockenen Ebene der Beauce durchgängig nur eine geringe Höhe, wodurch das Verhältniss der Laubmenge zu dem Gewicht der ganzen Pflanze noch bedeutend erhöht wird. Die Thiere, welche hier weiden, verzehren demnach eine verhältnissmässig grosse Menge Blattorgane und damit Theile, welche besonders reich an

Mineralstoffen, an Eisenoxyd und vor Allem an Stickstoffverbindungen sind.“ Allein abgesehen davon, dass diese Meinung von Pierre im Gegensatze steht mit den Ansichten des Dr. H. Wald, der in seinem Buche: „über das Vorkommen und die Entstehung des Milzbrandes“ zu dem Schlusse kommt, dass der Milzbrand stets auftritt, wo der Boden ein Moorboden und Ueberschwemmungen benachbarter Flüsse ausgesetzt ist; und ferner abgesehen davon, dass nach der Analyse die Menge der plastischen Bestandtheile in dieser Leguminose — *Gastrolobium bilobum* — nicht gross ist, was schon aus dem geringen Gehalte von Phosphorsäure (3,083 Proc. der Blattasche) erhellt, da angenommen werden kann nach den Untersuchungen des Dr. Mayer, dass die Phosphorsäure zu den stickstoffhaltigen Bestandtheilen einer Pflanze immer in einem geraden Verhältniss steht, siehe: „Ueber das Verhältniss der Phosphorsäure zu dem Stickstoff in einigen Samen von Dr. Mayer“. — Ich sage abgesehen von all' dem, so ist ja noch nicht constatirt, ob die Krankheit, welcher Rind und Schaf in Westaustralien unterliegt, der Milzbrand ist. — Sehr wünschenswerth wäre es allerdings, in einem genauen Untersuchen und Feststellen der Thatsachen nicht nachzulassen, um den ganzen so interessanten Vorgang genügend erklären zu können, und wir wären Herrn Dr. Müller sehr dankbar, wenn er uns weiter behülflich wäre den Gegenstand zu studiren.

Gastrolobium bilobum gehört zu der Familie der Leguminosen und in die 17. Linn. Classe. — In Westaustralien vorkommend, bildet sie daselbst einen Strauch, der einige entfernte Aehnlichkeit mit der bei uns vorkommenden *Ononis spinosa* hat. An den holzigen Stengeltheilen befinden sich lederartige Blätter von verkehrt-herzförmiger Gestalt, die unregelmässig auf der Pflanze vertheilt sind. Die Frucht, von der zu wenig vorhanden war, um sie besonders zu untersuchen, bildet eine sehr kurze, rundliche Hülse. Die zur Untersuchung bestimmten Blätter waren ohne besonderen Geschmack und Geruch, und

zeigten überhaupt die Eigenschaften, welche die meisten Leguminosen besitzen. Bekanntlich enthält die Pflanzenfamilie überhaupt meist giftlose Species.

Der allgemeine Gang der Analyse bestand darin, dass zuerst 70 Grm. der lufttrockenen, zerkleinerten Blätter nach einander mit Aether, Alkohol, Wasser und Salzsäure behandelt; dann ein anderer grösserer Theil, $1^1/_2$ Pfund, zur Destillation mit Wasser verwendet und der Rückstand und das Destillat analysirt wurden. Eine dritte Portion endlich diente zur Ermittelung der mineralischen Bestandtheile.

Chemische Untersuchung.

A. Aetherischer Auszug.

70 Grm. gröblich gepulverte, lufttrockene Blätter, die, einem damit im Kleinen angestellten Versuche zufolge, bei 110° C. getrocknet 8,4 Grm. Wasser verloren und demnach 61,60 Grm. wasserfreies Kraut repräsentirten, wurden mit Aether 10 Tage in der Temperatur eines geheizten Zimmers digerirt.

Hierauf brachte man das Ganze in einen Verdrängungsapparat und wusch mit neuen Mengen Aether so lange aus, bis dieser nicht mehr gefärbt ablief. Das erste Filtrat war von gesättigt smaragdgrüner Farbe; nebst den Waschflüssigkeiten verdunstet, hinterliess es ein dunkelgrünes aromatisch riechendes Extract, welches mit Wasser einige Zeit in mässiger Wärme behandelt wurde. Dabei schied sich eine schwarzgrüne salbenartige Masse aus, und darüber befand sich eine klare weingelbe Flüssigkeit, die man durch ein Filter trennte.

I. Der filtrirte, wässerige Auszug hatte einen schwach bitteren, kratzenden Geschmack, schwach aromatischen Geruch, reagirte mässig sauer, nahm beim längeren Stehen ein opalisirendes Ansehen an und verhielt sich gegen einige Reagentien wie folgt:

Ammoniak färbte die Flüssigkeit hochgoldgelb und

erzeugte nicht nur keinen Niederschlag, sondern brachte die Opalescenz wieder zum Verschwinden.

Baryumchlorid gab nach einiger Zeit eine Trübung, die durch Salzsäure nicht wieder verschwand.

Eisenchlorid erzeugte eine Trübung von dunkelgrüner Farbe.

Neutrales essigsaures Bleioxyd bildete einen Niederschlag von graugelber Farbe.

Gerbsäure liess eine kaum merkliche Trübung allmälig entstehen.

Kalilauge verhielt sich wie Ammoniak.

Kalkwasser desgleichen.

Oxalsaures Ammoniak brachte erst nach einiger Zeit eine Trübung hervor.

Salpetersaures Silberoxyd bewirkte nach längerer Zeit eine Trübung.

Einen Theil der Flüssigkeit I. verdunstete man bis zu einem kleinen Volumen und stellte sie in die Kälte, um zu ersehen, ob sich vielleicht irgend etwas Krystallinisches ausscheiden würde, was jedoch nicht der Fall war, sondern es sammelte sich nur am Boden der Schale ein wenig Harz.

a) Nachdem der abgedampfte Theil der übrigen Flüssigkeit wieder hinzugesetzt worden war, fällte man sie mit neutralem essigsauren Bleioxyde vollständig, sammelte den graugelben Niederschlag auf einem Filter, wusch ihn aus und übergoss ihn mit verdünnter Essigsäure. Er löst sich darin bis auf einen unbedeutenden Rückstand von schwefelsaurem und phosphorsaurem Bleioxyde, das entfernt wurde. Nachdem aus der essigsauren Lösung durch Sättigen mit Ammoniak der Niederschlag wieder hergestellt und gut ausgesüsst worden war, rührte man ihn mit reinem Wasser an und zersetzte ihn durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas.

Der dabei entstandene schwarze Niederschlag gab, gut ausgewaschen und getrocknet, an Alkohol nicht Lösliches ab, bestand mithin bloss aus Schwefelblei.

Die vom Schwefelblei geschiedene und durch Erwärmen vom überschüssigen Schwefelwasserstoff befreite Flüssigkeit war gelblich, reagirte mässig sauer, schmeckte kaum merklich adstringirend, gab mit Eisenchlorid eine tief grüne Färbung nebst schwacher Trübung und hinterliess beim Verdunsten einen bräunlichen amorphen firnissartigen Rückstand von deutlich zusammenziehendem Geschmacke.

b) Die von dem in a) durch überschüssiges, neutrales Bleiacetat erhaltenen Niederschlage abfiltrirte, jetzt nur noch sehr wenig gefärbte Flüssigkeit liess beim vorsichtigen Sättigen mit Ammoniak abermals einen Niederschlag fallen, diesmal von gelblich-weisser Farbe, welcher nach dem Auswaschen, wie oben, mit Schwefelwasserstoff u. s. w. behandelt, wiederum nur eisengrünenden Gerbstoff als Säure enthielt.

c) Die von dem in b) erhaltenen Niederschlage getrennte, nunmehr wasserhelle Flüssigheit wurde mit kohlensaurem Ammoniak von dem noch darin enthaltenen Bleie befreit, filtrirt und das Filtrat eingedampft, wobei sich ein äusserst aromatischer Geruch entwickelte. Der nun syrupartige Rückstand schmeckte sehr bitter; mit alkalischer weinsteinsaurer Kupferoxydlösung gab derselbe keine Reaction auf Zucker.

II. Der in Wasser unlösliche Theil des ätherischen Extracts, eine schwarzgrüne salbenartige Masse, besass einen kratzenden Geschmack. Heisser absoluter Alkohol löste dieselbe vollständig mit tiefgrüner Farbe und beim Erkalten der Solution schied sich eine wachsartige Substanz von grünlich-weisser Farbe aus, die aber wegen anhängenden fetten Oeles zähe blieb.

B. Alkoholischer Auszug.

Das mit Aether erschöpfte Blätterpulver wurde erst durch gelindes Trocknen von dem noch anhängenden Aether befreit, dann mit Alkohol von 95 Vol. Proc. in

mehrtägige Digestion gestellt, und hierauf zur Filtration geschritten.

Die dadurch erhaltene Tinctur von braungelber Farbe befreite man zunächst von dem meisten Alkohol, setzte dann zu der rückständigen Flüssigkeit Wasser, erwärmte bis zur Verjagung jeder Spur Alkohol, liess erkalten und filtrirte.

I. Der wässerige Auszug des alkoholischen Extracts. Er war von saurer Reaction und bitterem Geschmack.

Ammoniak bewirkte eine braune Färbung, ohne jedoch einen Niederschlag zu erzeugen.

Chlorbaryum gab keine Reaction.

Eisenchlorid liess einen starken grünlichen Niederschlag entstehen.

Essigsaures Bleioxyd bildete einen starken, hellgelben Niederschlag, der sich vollständig in Essigsäure löste, mithin keine Schwefelsäure oder Phosphorsäure enthielt.

Gerbsäure gab eine starke Trübung.

Kalilauge bildete eine Trübung mit dunkelgelber Färbung.

Kalkwasser liess einen geringen Niederschlag entstehen.

Oxalsaures Ammoniak: starke Trübung.

Salpetersaures Silberoxyd gab einen starken, weissen, in Salpetersäure nicht löslichen Niederschlag.

Ein Theil des wässerigen Auszuges weit eingedampft, hinterliess einen Syrup, aus welchem auch bei längerem Stehen in der Kälte nichts herauskrystallisirte.

Einen andern Theil versetzte man mit essigsaurem Bleioxyd im Ueberschuss, brachte den entstandenen hellgelben Niederschlag auf das Filter und wusch aus.

a) Der durch essigsaures Bleioxyd entstandene hellgelbe Niederschlag wurde, nachdem er auf dem Filter ausgewaschen worden war, in Wasser suspendirt und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Den dadurch entstande-

nen Niederschlag von Schwefelblei filtrirte man ab und nahm mit dem Filtrat, welches braungelb gefärbt, von schwach saurer Reaction war und einen etwas bitteren, zusammenziehenden Geschmack hatte, einige Reactionen vor.

Ammoniak färbte die Flüssigkeit noch dunkler braun, ohne einen Niederschlag zu erzeugen.

Kalkwasser gab einen gelben Niederschlag.

Eisenchlorid liess die Reaction auf eisengrünenden Gerbstoff eintreten. Der grössere Theil der Flüssigkeit gab beim Verdunsten einen bräunlichen, amorphen Rückstand, der im Wesentlichen nur aus mehr oder weniger zersetzter eisengrünender Gerbsäure bestand.

b) Das Filtrat von diesem hellgelben Niederschlage wurde mit Ammoniak neutralisirt, dadurch abermals ein gelber Niederschlag erhalten, dieser gewaschen, in Wasser suspendirt, Schwefelwasserstoff eingeleitet und das entstandene Schwefelblei abfiltrirt. Die davon geschiedene Flüssigkeit, ursprünglich hellgelb, färbte sich beim Verdampfen braun, reagirte sauer und schmeckte bitter.

Ammoniak färbte dieselbe nur dunkelbraun, ohne einen Niederschlag zu erzeugen.

Kalkwasser verhielt sich wie Ammoniak.

Eisenchlorid zeigte wieder eisengrünenden Gerbstoff an.

c) Das Filtrat vom Ammoniak-Niederschlage wurde mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, um das überschüssige Bleioxyd auszufällen. Das fast farblose Filtrat von dem hierdurch entstandenen Niederschlage wurde beim Eindampfen braun und schmeckte schwach sauer und bitter.

Ammoniak liess keine Veränderung darin entstehen.

Kalkwasser ebenfalls nicht und

Eisenchlorid desgleichen.

Durch Phosphor-Molybdänsäure entstand nur eine leichte Trübung, die auf Zusatz von wenig Kali stärker wurde.

Der übrige Theil der Flüssigkeit wurde mit Bleioxyd angerührt, langsam getrocknet, dann mit Alkohol ausgezogen, filtrirt und das Filtrat eingedampft; es hinterblieb wieder nur ein bitteres Extract. Dieses letztere löste man neuerdings in Wasser und versetzte die Lösung mit phosphormolybdänsaurem Natron, welches auf 1 Th. Phosphorsäure 30 Th. Molybdänsäure enthielt. Es erfolgte nur ein geringer gelblicher Niederschlag und aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit setzte sich in der Ruhe ein krystallinischer Körper ab.

Der eben erwähnte Niederschlag wurde noch feucht mit kohlensaurem Kalk angerieben, eingetrocknet, der Rückstand mit Alkohol extrahirt und der Auszug verdunstet. Es blieb dabei jedoch kaum eine Spur zurück. Die Flüssigkeit, welche von dem durch phosphormolybdänsaurem Natron erhaltenen Niederschlage abfiltrirt war und aus welcher sich von selbst ein krystallinischer Körper abgesetzt hatte, lieferte nach weiterem Zusatz des Reagens noch mehr davon. Aber ein wie oben damit angestellter Versuch (Behandeln mit kohlensaurem Kalk, Eintrocknen, Extrahiren mit Alkohol) lieferte ebenfalls nichts, was auf ein Alkaloid hätte hindeuten können, und überhaupt ging in den Alkohol kaum eine Spur einer extractiven Materie über.

II. Der im Wasser unlösliche Theil des alkoholischen Extracts war eine tiefbraune, harzige, geruch- und geschmacklose Masse.

In Ammoniak, so wie in fixen Alkalien löste sie sich vollständig und Säuren schlugen sie aus dieser Lösung wieder nieder.

Terpenthinöl, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform wirkten nicht merklich lösend darauf ein.

C. *Wässeriger Auszug.*

Das mit Aether und Alkohol behandelte Blätterpulver behandelte man drei Tage mit kaltem Wasser. Dieses nahm dadurch eine sehr schleimige, fadenziehende,

einem Eibischdecocte ähnliche Beschaffenheit an. Eine abfiltrirte Probe — das Filtriren erfolgte sehr langsam — trübte sich beim Erhitzen zum Kochen schwach von ausgeschiedenem Albumin.

Nun brachte man den übrigen kalten Ansatz zum Kochen, erhielt ihn einige Zeit darin, colirte dann, presste aus und bekam dadurch eine süsslich riechende und fade schmeckende Flüssigkeit von neutraler Reaction.

Jodlösung brachte darin keine Veränderung hervor; Amylum war folglich nicht zugegen.

Auf ein Drittel ihres Volums eingeengt, besass sie die Consistenz einer starken Gummilösung.

Alkalien brachten darin keine Trübung, sondern nur eine etwas dunklere Färbung hervor.

Eisenchlorid erzeugte eine schwache grünliche Färbung und zugleich einen starken flockig-gelatinösen Niederschlag von bräunlich-gelber Farbe.

Kieselsaures Kali dagegen brachte keine Veränderung hervor.

Essigsaures Bleioxyd gab eine schwache Trübung, aber zugleich entstand auch eine starke Verdickung der Flüssigkeit.

Alkohol erzeugte eine sehr starke Fällung, welche mit Alkohol gewaschen, alle Eigenschaften des Gummis besass.

D. Salzsaurer Auszug.

Um auch noch eine Prüfung auf Oxalsäure anzustellen, wurde — da diese Säure meist an Kalk gebunden vorkommt und daher in die mit Aether, Alkohol und Wasser bereiteten Auszüge nicht übergeht — das so weit behandelte Blätterpulver auch der Digestion mit verdünnter Salzsäure unterworfen.

Die filtrirte saure Flüssigkeit gab mit Ammoniak einen geringen, feinen, grauweissen Niederschlag, der nach dem Sammeln und Waschen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gekocht, dann wieder auf ein Filter ge-

bracht und ausgewaschen wurde. Er löste sich leicht in Essigsäure unter Brausen, war mithin jetzt kohlensaurer Kalk.

Das alkalische Filtrat wurde nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von Kalkwasser stark getrübt, enthielt somit Oxalsäure.

E. Neue Behandlung.

Etwa $1\frac{1}{2}$ Pfd. der gröblich gepulverten Blätter wurden einer Dampfdestillation unterworfen und dabei die ersten $1\frac{1}{2}$ Pfund wässerige Flüssigkeit besonders aufgefangen.

Dieses Destillat war klar, enthielt kein ausgeschiedenes ätherisches Oel und roch schwach wie ein Theeaufguss. Aether damit geschüttelt und der freiwilligen Verdunstung überlassen, hinterliess einen höchst geringen, dem gelben Wachs ähnlich riechenden Rückstand.

Der Inhalt der Destillirblase wurde colirt, die Masse gepresst, wieder mit Wasser angerührt, gepresst, die Flüssigkeiten vereinigt, mit basisch essigsaurem Bleioxyd vollständig ausgefällt, der Niederschlag gesammelt, gewaschen und alles nunmehr wasserklare Filtrat zur Entfernung des überschüssig zugesetzten Bleies mit verdünnter Schwefelsäure versetzt.

Nachdem auch das dadurch präcipitirte Bleisulfat beseitigt war, engte man zunächst die grosse Menge Flüssigkeit ziemlich weit ein, theils um sie zu concentriren und theils um die Essigsäure möglichst vollständig daraus zu vertreiben.

Der jetzt nur noch etwa 5 Unzen betragende Rest wurde mit Soda bis zur schwach sauren Reaction abgestumpft, dann Proben davon mit phosphormolybdänsaurem Natron, Kaliumbijodid und Quecksilberjodid - Jodkalium versetzt, jedoch ohne allen Erfolg.

Die grösste Menge dieser Flüssigkeit versetzte man mit gewaschener Bierhefe, um den darin befindlichen Zucker zu zerstören, filtrirte nach erfolgter Gährung die

Hefe wieder ab, verdampfte das Filtrat, nachdem ihm durch Zusatz von sehr verdünnter Natronlauge alle saure Reaction genommen worden war, vorsichtig zur Trockne, zerrieb die ziemlich luftbeständige Masse, schüttelte sie mit Aether, filtrirte und liess an der Luft verdunsten. Es hinterblieb ein hellgelbes, etwa 1 Drachme betragendes Extract von aromatischem Geruch und stark bitterem Geschmack. Dasselbe äusserte, einem Hunde von mittlerer Grösse eingegeben, nicht die geringste nachtheilige Wirkung.

Vorstehende Analyse hat also in den Blättern des *Gastrolobium bilobum* folgende organische Substanzen nachgewiesen:

Albumin,
Bitterstoff,
Chlorophyll,
Fettes Oel,
Eisengrünenden Gerbstoff,
Gummi,
Harz,
Oxalsäure,
Wachs und
Zucker;

in toxikologischer Beziehung sämmtlich harmloser Natur, selbst die Oxalsäure nicht ausgenommen, in Erwägung, dass sie nur in sehr geringer Menge und in der relativ unschädlichsten Verbindung (als Kalksalz) zugegen ist.

F. Quantitative Bestimmung der Aschenbestandtheile.

1000 Gran lufttrockne Blätter, etwas zerkleinert, wurden bei 110° C. getrocknet, wobei sie 120 Gran Wasser verloren, was 12,0 Proc. ausmacht. Die 880 Gran bei 110° C. getrockneten Blätter gaben nach dem Verbrennen 27,712 Gran Asche, wonach das lufttrockne Kraut 2,787 Proc. und das bei 100° C. getrocknete 3,149 Proc. Aschenbestandtheile enthält.

Die Bestimmung der einzelnen Bestandtheile der

Asche wurde nach „Dr. Wittstein's Anleitung zur Analyse der Asche" vorgenommen.

Zusammensetzung der Asche in 100:

Chlornatrium	25,522	Na ... 10,104 Cl 15,458
Kali und Natron ...	14,036	
Kalk	26,255	
Magnesia	6,792	
Thonerde	1,145	
Eisenoxyd	1,408	
Schwefelsäure	4,309	
Phosphorsäure	3,083	
Kieselsäure	5,814	
Kohlensäure	12,334	
	100,698.	

Merkwürdig ist der hohe Gehalt an Chlornatrium, der sich aus der Analyse ergeben hat, und könnte diese Thatsache darauf hinweisen, dass die Pflanze entweder an einem Orte wächst, welcher früher vom Meere eingenommen wurde, oder am Ufer des Meeres selbst ihr Gedeihen findet. Bekannt ist, dass am Meere wachsende Pflanzen immer einen überwiegenden Gehalt an Kochsalz haben.

Schlesische Gesellschaft für vaterländische Cultur.

Botanische Section. Sitzung vom 7. December.

1. Herr Generallieut. Exc. v. Jacobi gab einen Bericht über seine im verflossenen Herbst nach der Lombardei, einem Theil der Schweiz, Belgien und England unternommene Reise, wobei derselbe die wichtigsten Gärten am Comer-See und am Lago Maggiore, die botanischen Gärten zu Karlsruhe, Kew und Loewen, die Sammlungen des Barons Kerkhove d'Ousselghem und der Handelsgärtner Amb. Verschaffelt und de

Smelt zu Gent, so wie des Sir William Saunders zu Reygate bei London ausführlicher charakterisirte und insbesondere die in diesen Gärten von ihm beobachteten Agaven, mit deren monographischer Bearbeitung derselbe nunmehr beschäftigt ist, hervorhob.

2. Herr Geh. Medicinalrath Göppert hielt folgenden Vortrag über einen eigenthümlichen Bernsteinfund bei Namslau in Schlesien:

Bernstein wird in Schlesien, wie schon oft erwähnt, seit Jahrhunderten häufig, aber meistens nur vereinzelt, gefunden. An 120 Fundorte habe ich notirt, 5 gehören dem Areal von Breslau selbst an, mehr als ein Drittheil den auf dem rechten Oderufer gelegenen Kreisen von Namslau, Oels und Trebnitz. Pfundschwere Stücke sind nicht selten; das grösste, ein 6pfündiges Stück mit einem tiefen, einen Wurzelabdruck zeigenden Einschnitt, kam vor 12 Jahren in der Oder bei Rosenthal, unfern Breslau, vor, ein anderes von 21 Loth in der Stadtziegelei bei Schweidnitz, von $1/2$ Pfd. Gewicht 2 Fuss tief in lehmigem Boden bei Sprottau u. m. a.

Vor einigen Wochen enthielten unsere Tageblätter eine Notiz über Vorkommen von Bernstein bei Namslau. Da es von grossem Interesse ist, die Lagerungsverhältnisse desselben genau zu kennen, ob sie der Geschiebe- oder der tieferen blauen Letten- oder Braunkohlenformation angehören, so bat ich einen sachkundigen Freund und Collegen, Herrn Kreis-Physikus Dr. Larisch in Namslau, um nähere Auskunft und erstaunte nicht wenig, darüber Folgendes zu vernehmen:

„Die Fundstätte liege etwa 300 Schritte westlich von Hennersdorf, zwei Meilen nordöstlich von Namslau, Hennersdorf selbst auf einer mässigen Erhebung, die von Schadegur bis Wellendorf in der Richtung von Norden nach Süden ein Plateau bilde, welches östlich vielfach von Waldungen mit einzelnen kleinen Höhenzügen begrenzt werde. Der Oberboden sei durchweg sandig, der Unterboden lehmig mit vielen Rollsteinen. An einer

kleinen Lehne, die sich nach Westen zu einer Wasserfurche herabsenke, habe ein Arbeiter, Namens Kühnel aus Polkowitz, beim Steinesuchen zunächst Heidengräber von 4—8 Fuss Durchmesser entdeckt, 5—15 Fuss von einander entfernt, 1 Fuss tief in sandigem Boden. Die Asche, Knochen und einzelne bronzene Geräthschaften enthaltenden Urnen hätten unter einer 5 Fuss hohen Rollsteinschicht gelegen, eine in den kleineren Gräben, zwei in den grösseren. Von den kleinen seien 10, von den grösseren 3 vorhanden. In einem solchen grösseren Grabe, zwischen den beiden, 3 Fuss von einander entfernten Urnen, von mauerartig gesetzten Steinen gedeckt — also hingelegt — habe man Bernstein in der ungefähren Menge von mindestens 8 Metzen gefunden. Den bei weitem grössten Theil desselben habe der Bernsteinwaarenfabrikant Herr Winterfeld in Breslau gekauft. Bernstein sei übrigens schon oft, zuweilen in Stücken von hohem Werth, in der Umgegend von Namslau, wie bei Nimmersdorf, Rankau u. s. w. vorgekommen, aber stets im Sande, unter welchem übrigens, namentlich an genannten Orten, auch bläulicher Letten und Mergel lagere."

Herr Winterfeld, in weiten Kreisen als Bernsteinwaarenfabrikant bekannt, hatte in der That von daher nicht weniger als 120 Pfd. gekauft. Der grösste Theil bestand aus kleineren Stücken, nur ein Paar 8- bis 10-löthige befanden sich darunter und alle waren, wohl in Folge der oberflächlichen Lage, mit einer oft tief bis ins Innere gehenden Verwitterungskruste bedeckt, oder zeigten den Charakter des Erdbernsteins, der sich eben durch diese Kruste von dem mit glatter Oberfläche versehenen frischen Seebernstein unterscheidet. An den umfangreicheren bemerkte man die Eindrücke von Wurzeln, Steinen; die zahlreichen plattenförmigen stammen aus dem Innern der Bäume, die meisten von ihrer Rinde, insbesondere die concentrisch schaligen, welche den zu verschiedenen Zeiten erfolgten Ausfluss des Harzes bezeugen.

Spuren von Bearbeitung liessen sich an keinem einzigen Stücke wahrnehmen.

Eine Quantität Rollsteine, Gneis, Syenit, Granit mit prächtigem, rothen Feldspath, also nordische Geschiebe, sah ich auch noch unter dem Bernstein als Zeugen der oberflächlichen Lage. Die ganze Quantität des vorhanden gewesenen Bernsteins vermag man mit Genauigkeit nicht mehr zu ermitteln. Notorisch war schon viel verschleppt worden, ehe Herr Winterfeld seine Ankäufe machte, und bei dem Herausnehmen selbst war man auch überhaupt nur mit geringer Sorgfalt zu Werke gegangen, da Herr Dr. Larisch, der auf mein Ersuchen sich abermals an Ort und Stelle begab, beim Oeffnen der inzwischen zugeschütteten Grabstätte noch $1^1/_2$ Mässel Bernstein zu sammeln Gelegenheit hatte.

Diese jedenfalls höchst bedeutende Quantität und die ganze Beschaffenheit der Fundstätte spricht nun, wie sich von selbst versteht, nicht für eine ursprüngliche oder natürliche, sondern nur für eine künstliche oder eine absichtlich veranlasste Ablagerung, deren Ursprung zu erforschen nicht mehr in das Gebiet der Paläontologie, sondern in das der Urgeschichte gehört, der wir es hiermit zur weiteren Beachtung übergeben. Sie möge ermitteln, ob man damit eine Huldigung des Verstorbenen bezweckte, wiewohl man hierzu, so viel ich wenigstens weiss, nur Kunstproducte aus Bernstein, nicht Rohbernstein verwendete, oder feststellen, ob wir nicht vielleicht das in Vergessenheit gerathene Lager eines Händlers der Vorzeit vor uns sehen. Jedenfalls spricht dieser ungewöhnliche, vielleicht bisher noch nirgends gemachte Fund für die ungemeine Ausdehnung des damaligen Verkehrs mit diesem interessanten Fossil, und vielleicht auch für die Wahrscheinlichkeit eines Landweges oder Karavanenzuges, der sich einst von der Donau aus durch das Waagthal oder Oberungarn nach Mannert's, Kruse's d. A. Angaben durch diese Gegenden bis zur Weichsel und Ostsee bewegte. Dass die Römer sehr viel

Bernstein auf dem Landwege bezogen, geht unter Anderem auch aus Plinius hervor, der sich überhaupt auch über den Ursprung des Bernsteins eben so verständig wie über viele andere naturhistorische Gegenstände ausspricht. Plinius erzählt von einem von Nero nach der Bernsteinküste geschickten römischen Ritter, der eine sehr bedeutende Menge Bernstein mitgebracht habe. Die Reise sei von der Donau und Pannonien ausgegangen, wo schon lange Handel und Zwischenhandel mit Bernstein getrieben worden sei. Ob das angeblich häufige Vorkommen von Münzen von Nero in Preussen mit jenen Reisen in Verbindung stehe, wie Einige meinen, lasse ich, wie billig, dahin gestellt sein. Uebrigens schenkte das ganze Alterthum dem Bernstein das regste Interesse. Thales von Milet kennt ihn und mehrere seiner merkwürdigen Eigenschaften, desgleichen Plato, Herodot, Aristoteles, Theophrast, Dioscorides, Diodor von Sicilien, Tacitus, Virgil, Ovid; Martial feierte ihn durch Epigramme u. s. w.

Somit schiene dem Bernsteinhandel ein fast zweitausendjähriges Alter vor Christi Geburt gesichert. Könnte man nun nicht hieraus, da unsere sämmtlichen schlesischen bis jetzt bekannten Heidengräber vorzugsweise nur Bronzewaaren enthalten, und unser Bernsteinfund doch jedenfalls mit ihnen in innigster Beziehung steht, nicht auch einen Schluss auf die Zeit der freilich überhaupt zu begrenzenden Bronze-Periode ziehen, welche dann in jenen Zeitraum fallen und nicht so alt sein dürfte, als man gewöhnlich annimmt? Das überall erwachte Interesse für Untersuchungen dieser Art wird auch wohl hier einst zu sicheren Resultaten führen, welche wir auch von unseren historischen Vereinen erwarten dürfen, die sich bereits eifrig mit dem schlesischen Heidenthum beschäftigen.

Schliesslich nachträglich noch ein Paar hierher gehörende Notizen:

a) In unserem Alterthumsmuseum sah ich ein mit Urnen in einem heidnischen Grabe gefundenes und mit

ähnlichem blaugrauen graphitartigen Ueberzug versehenes, ziemlich getreues Conterfei unserer Landschildkröte, vielleicht die älteste plastische Darstellung eines deutschen naturhistorischen Gegenstandes.

b) In einem Urnenbruchstück, welches Herr Theodor Oelsner, der bekannte Herausgeber der „Schlesischen Provinzial-Blätter", schon vor Jahren fand, erkennt man deutlich den Abdruck einer kleineren Blattfieder des Johannisfarn (*Aspidium Filix mas*), der ganz unbestreitbar als das älteste Bild einer Pflanze Deutschlands anzusehen ist. Dass er mit der Form der Gegenwart ganz übereinstimmt, geht daraus hervor, dass wenigstens diese Pflanze in einer so langen Zeit keine Veränderungen erlitten hat, woran man wohl in unserer Zeit erinnern darf, in welcher so Vielen, bestimmt von dem Glanze der Transmutationslehre, der Begriff der Art und ihrer Dauer bereits ganz verloren gegangen ist.

c) Unser verehrtes Mitglied, der Geheime Regierungsrath Baron von Wechmar beschrieb und bildete in unseren Verhandlungen vom Jahre 1854 den Inhalt einer von ihm bei Zedlitz, eine Meile von Steinau an der Oder, ausgegrabenen Urne ab, nämlich Werkzeuge, fertige und halbfertige Arbeiten eines Bronze-Arbeiters, so wie zwei Stückchen rothfarbigen, eigenthümlich geformten und durchbohrten, wahrscheinlich zum Anhängen bestimmten Bernsteins. Insbesondere wegen des letzteren, die mit unseren Mittheilungen in einiger Beziehung stehen, fühle ich mich auch berechtigt, auf jene damals nicht benutzte Abhandlung zurückzukommen, der es gegenwärtig gewiss nicht an der ihr gebührenden Würdigung fehlen wird. Die Bernsteinstücke oder Proben lassen zwar die Facetten noch erkennen, sind aber dennoch schon auf ihrer Oberfläche stark verwittert.

d) Nachdem das Vorstehende bereits gesetzt war, finde ich noch in einer im Jahre 1748 erschienenen merkwürdigen Abhandlung „über den Bernsteinhandel in Preussen vor der Kreuzherrn Ankunft" einen

Brief des berühmten italienischen Botanikers Paul Boccone, vom Jahre 1667 ohne weitere Nachweisung citirt, in welchem er uralte Begräbnisse in Steinsärgen um Ancona, einer alten sicilianischen Colonie beschreibt. In einer solchen habe man in der Gegend des Halses und der Brust der verweseten Leichen angereihete Corallen von Bernstein gefunden, so gross als ein Ei, und in solcher Menge, dass man damit wohl hätte einen Scheffel anfüllen können. Ich werde mich bemühen, das Original dieser literarischen Angabe aufzusuchen.

3. Das Stiftungsfest der entomologischen Section in Verbindung mit dem der botanischen Section ward auf den 28. December festgesetzt und ist an diesem Tage unter zahlreichen poetischen, humoristischen und musikalischen Beiträgen in gewohnter Heiterkeit gefeiert worden.

4. Schliesslich gab der unterzeichnete Secretär einen Bericht über die statistischen Verhältnisse der botanischen Section während seiner nunmehr 10jährigen Leitung, worauf derselbe für die Etatsperiode 1866 bis 1867 wiedergewählt wurde. F. Cohn.

Ueber ein grossartiges geologisches Phänomen auf der Insel Santorin;

von

Dr. X. Landerer.

Herodot, Pausanias und Strabo sagen, dass diese Insel sich durch einen Nachkommen vom Steine des Kadmus (= Theras) nach Kalliste, d. i. der schönsten der Inseln im griechischen Archipelagus, begeben habe, und nach dem Namen desselben wurde sie Thera genannt. In neuerer Zeit erhielt sie den Namen Santorin, nach der heiligen Irene (Santa Irene), welche daselbst den Märtyrertod starb und auch die Schutzpatronin der Insel ist.

In Folge grossartiger vulkanischer Ereignisse riss sich ein Theil der Insel los und versank, emporgehobene Hügel und ganze Inseln tauchten auf, die man Neo und Paläo Kaimene nennt. Alle vulkanischen Producte finden sich auf dieser Insel; säulenförmig gespaltene und abgerissene Basaltmassen tauchten aus dem Meere empor und die ganze Insel ist mit Lava, mit Bimssteingeröllen und Puzzolanerde bedeckt. Strabo versichert, dass man das Meer zwischen Thera und Therasia, einer kleinen Insel, habe sieden sehen, Flammen seien aus dem Meere emporgestiegen und endlich sei eine Insel zum Vorschein gekommen, die 1500 Schritte im Umfange hatte, gleich als hätte man sie mittelst einer Maschine aus dem Wasser gehoben.

Die Entstehung der kleinen verbrannten Insel (Kaimene bedeutet verbrannte Insel) fällt in das Jahr 1707. Ich will sie hier in Kürze den Freunden der Geologie mittheilen.

In der Mitte März verkündete eine furchtbare Erschütterung den Bewohnern von Thera ein grosses Ereigniss. In den Morgenstunden des folgenden Tages sah man in der Nähe der Insel etwas Schwarzes auftauchen, das die Einwohner für die Trümmer eines gescheiterten Schiffes hielten. Sie hatten sich in der Absicht genähert, um sich der Beute zu bemächtigen, als sie von einem panischen Schrecken ergriffen wurden, indem ihnen aus der Tiefe des Meeres ganze Wolken von schwarzen Steinen und Bimssteinen, die mit Conchilien bedeckt waren, entgegen kamen. Die aus dem Meere aufgetauchte Insel begann sich zu bewegen, kleine Hügel tauchten aus der Tiefe empor und Wolken des schwärzesten Rauches, welche in der Dunkelheit der Nacht gleich Feuersäulen erschienen, erhoben sich zum Himmel. Ein tiefdunkelgelber Schein bedeckte das ganze Meer, die Atmosphäre umher war so erhitzt und mit vulkanischer Asche so sehr geschwängert, dass in einer Nacht alle Trauben vertrockneten. Den ganzen Monat August vernahm man

ein fürchterliches Toben des Meeres, Berge wurden von ihrer Stelle gerückt, entstanden und verschwanden, nur die kleine Insel Kaimene blieb, leuchtend von weitem wie ein glühender Ofen. Gegen den September endlich stieg unter fürchterlichem Getöse und Krachen eine Feuersäule zu den Wolken auf, ungeheure Steinmassen wurden in die Luft geschleudert, die Insel nahm nach und nach an Umfang zu und gab sich durch ein sternförmiges Leuchten zu erkennen. Dies ist in Kürze die Entstehung dieser Inseln.

Ueber das in den Tagen des 20., 21. und 22. Januar beobachtete Ereigniss theile ich aus officiellen Nachrichten von den Ministerien Folgendes mit. In den Tagen des Januar erfolgten leichte Erdbebenstösse und mit einem Male bemerkte man das Auftauchen einer kleinen Insel, die sich in einer Zeit von 3 bis 4 Tagen von Tag zu Tage vergrösserte und nun die Höhe von 20 bis 30 Meter und einen Umfang von 18 bis 20 Meilen angenommen hat. Die gegenüber liegende Insel Neo Kaimene soll sich um einige Fuss in das Meer gesenkt haben. Durch das Dunkel der Nacht bemerkte man ein phosphorisches Leuchten und aus den Spalten, die sich auf Neo Kaimene bildeten, sollen kleine Feuersäulen emporgestiegen sein.

Die neu aufgetauchte Insel vergrössert sich von Tage zu Tage und nach den neuesten Mittheilungen soll sie schon eine Höhe von 30 Meter haben. Die ganze Oberfläche ist mit Schlamm bedeckt; die Wärme der aufgetriebenen Steinmassen soll 68° R. betragen und alle in die Nähe dieser Insel gekommenen Fische sieht man todt auf dem Meere umherschwimmen. Ein starker Geruch nach Schwefel lässt sich überall wahrnehmen und das Meerwasser ist durch das auf dem Meeresgrunde sich findende Eisenoxyd, welches von einer dort befindlichen Chalybotherme herrührt, ganz roth gefärbt.

Nach den neuesten officiellen Mittheilungen der Regierung hat die neu aufgetauchte Insel eine Länge von

140 Ellen und das dieselbe umgebende Meerwasser hat eine Hitze von 60⁰—70⁰ R. Die Bewohner von Santorin nennen sie nach dem Namen des Königs Georg „Georgios-Insel". Von der Regierung wurde eine Commission aus Sachverständigen abgesandt, um diese Erscheinungen genau zu beschreiben und mitzutheilen.

Pharmakologische Notizen;

von

Demselben.

Eine im Oriente sehr häufig epidemisch, besonders bei Kindern, auftretende Krankheit ist die *Diarrhoea infantum*. Dieselbe ist auch von Erbrechen begleitet und Tausende dieser jungen Geschöpfe werden von dieser *Cholera infantum* dahingerafft. Diese Krankheit findet sich mehr unter den Kindern der ärmeren Volksclassen, welche in solchen Fällen nur zu Hausmitteln ihre Zuflucht nehmen. Unter den Heilmitteln, die jedoch einen sehr guten Erfolg haben und in hohem Grade Berücksichtigung verdienen, dürfte das Mastixwasser, den Kindern als Getränk gegeben, Erwähnung verdienen. Zu gleicher Zeit wird den in Folge der erschöpfenden Diarrhöen in die grösste Schwäche verfallenen Kindern das sogenannte Tseritsi in Form von nährenden Suppen gegeben, worauf die Diarrhöen in kurzer Zeit aufhören. Zugleich werden den Kindern Cataplasmen von Brod, in gutem rothem Wein gekocht, auf den Unterleib gelegt. Man nennt sie *Krassopsoma*, von *Krassi*, Wein, und *Psomi*, Brod. Unter dem Namen Tsiritsi ist die geröstete Wurzel von *Asphodelus ramosus* zu verstehen. Diese in Griechenland in ungeheurer Menge vorkommende Pflanze hat eine Menge von Knollen, die von den Leuten ausgegraben werden, um sich diese Tsiritsi zu bereiten, was durch Röstung bewerkstelligt wird, wodurch sich Dextringummi bildet. Dieses Tsiritsi unterscheidet sich nicht im Ge-

ringsten von dem besten Dextrin in Betreff seiner klebenden Eigenschaft und wird von Buchbindern, Schuhmachern etc. zu allen Zwecken verwendet, wozu sonst Leim genommen wird. Es ist sehr zu bedauern, dass diese Wurzel, die sich in ungeheurer Menge findet, keinen Ausfuhrartikel bildet, denn sie könnte auch zur Gewinnung von Amylum benutzt werden. Die ganz jungen Sprossen dieser Pflanze werden von den armen Leuten mit Wasser gekocht und mit Oel und Citronensaft als Salat gegessen. Dieselben haben in der That Aehnlichkeit mit den Spargeln.

Im Alterthume hatte die Pflanze eine hohe Bedeutung; sie war nach Homer eine Zierpflanze auf den Wiesen der Unterwelt und nach Hesiodus die Speise der Todten daselbst. Sie ist eine Todtenblume und findet sich auf den Kirchhöfen, weil sie am leichtesten gedeiht und überall bei der Hand ist. Eine weingeistige Tinctur der Wurzel besitzt sehr stark purgirende Eigenschaften und wird in einigen Theilen des Landes als Heilmittel gegen *Splenitis chronica* gebraucht. Zwei Personen in Athen, die an *Ascitis* litten und diese Tinctur gebrauchten, wurden vollkommen geheilt.

Notizen über Volksheilmittel im Oriente;

von

Demselben.

Die *Digitalis purpurea* ist eine der seltensten Pflanzen in Griechenland und war auch den Alten unbekannt. Unter den Namen *Digitellum*, *Digitellus* des Plinius, verstand man die Sedum-Species, *Sedum ochroleucon*, auch *S. acre*, welche die Alten und Dioscorides, da diese Pflanzen lange Zeit leben, *Akizoon* oder auch *Amaranthon* nannten, d. i. immerlebende oder nicht vertrocknende Pflanzen. Da diese schönen Pflanzen im Jahre öfters blühen, so nannte sie Hippokrates *Trithales*, *Erithales*,

Chrysothales, *Isoctes*, *quod ter florent.* Diese Sedum-Arten werden heutzutage zu Cataplasmen verwendet zum Aufzeitigen von Geschwüren und um Suppurationen zu unterhalten.

Die *Digitalis purpurea* findet sich nicht, statt derselben jedoch *Digitalis ferruginea* und *laevigata.* Diese finden sich auf den Hochgebirgen von Arkadien, auf dem Thymprest und auf dem Malevo und wird von dem Volke für ein sicheres Heilmittel gegen die Wasserscheu (*Lyssa*) gehalten, so dass in allen Fällen, wo ein Mensch von einem der Wuth verdächtigen Thiere gebissen wird, die Leute zu dieser Pflanze ihre Zuflucht nehmen, und zwar werden den Gebissenen theils Absude derselben gegeben, grösstentheils jedoch wird die Bisswunde mit der frischen Pflanze eingerieben. Besonders ist dieselbe jedoch im Gebrauch gegen den in Griechenland sehr häufig auftretenden Keuchhusten, den die Leute, da die von ihm befallenen Kinder oft ein schwarzes Aussehen bekommen, *Korakobicha*, Rabenhusten, nennen. Die Anwendung geschieht aber sehr unvorsichtig, indem die Blätter zwischen den Fingern zerrieben und in grossen Dosen in Form von Latwergen, *Mantsun* genannt, mit Honig den Kindern dargereicht werden. Die Wirkung soll ausgezeichnet sein und in einigen Tagen alle Symptome sich mildern und die Patienten sich geheilt fühlen. Dass die *Digitalis purpurea*, in grossen Dosen gegeben, dieselbe Wirkung habe, daran ist wohl nicht zu zweifeln.

— Eine in Griechenland nicht seltene Pflanze ist *Verbascum sinuatum.* Dieselbe erreicht eine Höhe von 3 — 5 Fuss. Die Blumen werden im Oriente nicht gesammelt, indem man deren schweisstreibende Eigenschaften nicht kennt, während doch Hunderte von Pfunden leicht gesammelt werden und sogar einen Ausfuhrartikel bilden könnten. Die Orientalen sind Freunde der *Flor. Tiliae*, die man *Philyra* nennt und welche die ganze Welt kennt; diese Blumen werden in jedem Krankheitsfalle als Thee angewandt. Das *Verbascum sinuatum* hat

eine sehr starke rübenförmige Wurzel. Dieselbe wird im ganzen Oriente zur Bereitung von Cataplasmen verwendet, welchen grosse Heilkräfte bei hartnäckigen Geschwüren und als Eiterung beförderndes Mittel zugeschrieben werden. Auch Absude der Wurzeln werden den Patienten innerlich gegeben. Bei Schusswunden, wo die Bleikugeln oder Schrotkörner in den Organen zurückgeblieben, sind die *Cataplasmata e radic. Verb. sinuati* nach Meinung der Orientalen das ausgezeichnetste Mittel.

— Der Dachs, *Meles Taxus,* von den Griechen *Asbolus* genannt, ist ein in Griechenland nicht gar selten vorkommendes Thier. Derselbe fügt den Weingärten vielen Schaden zu und wird deshalb verfolgt und erlegt. Das Fett desselben wird für ein specifisches Heilmittel gegen Tuberculose und gegen die im ganzen Oriente so gefürchtete Phtysis, *Ochtyka* genannt, gehalten und deshalb sehr theuer verkauft.

Eine Naturmerkwürdigkeit.

Noch einen ganz anderen Vogel als den riesigen Dodo oder den Dinornis will man in Neuseeland aufgefunden haben. Aus fossilen Ueberresten, die in den Kalksteinlagern der Provinz Nelson ausgegraben worden sind, construirt man ein beschwingtes Ungethüm, dessen Höhe auf 25 Fuss geschätzt wird. Was vorliegt, ist der Schädel, der 3′ 4″ lang und 1′ 10″ breit ist, die Augenhöhle misst 4½″ in der Länge und 2½″ in der Breite; ferner der Thorax ohne Halsgerippe, der sehr entwickelt, aber flach geformt ist; die stark markirten Flügel sind gross und liegen fest am Körper an, die Federn gross und dicht geschichtet. Der berühmte englische Physiologe Owen aber bestreitet die Hypothese; war auch Neuseeland die Heimath gewaltiger Vögel, so hat doch der Kopf des Dinornis, der dreimal so gross war als der Strauss, nicht mehr als 8″ in der Länge. Owen schliesst aus den zu

Gebote stehenden Angaben, dass die Ueberreste vielmehr einem Reptil von dem Geschlechte der Saurier angehört haben, und dem „Kalksteinlager“, in welchem sie zur Versteinerung gelangten, vindicirt er daher das Alter der Liasformation. Knochen eines Plesiosaurus waren in derselben Provinz im Jahre 1861 entdeckt worden; die jetzt zur Erscheinung gekommenen sind anderer Art. Nur um einen Rückenwirbel oder eine der Federn (wenn sie existiren) des vermeintlichen Vogelungeheuers bittet der gelehrte Naturforscher, um dafür mit umgehender Post den Namen des Geschöpfes einzusenden. — Da eben von der Ornithologie der Südsee die Rede ist, so sei hier angefügt, dass die englische Firma Gibbs, Bright u. Co. eine grosse Quantität von Vogelüberresten, die in ihrer Eigenschaft als solche jedoch unanfechtbar sind und zugleich einem praktischen Nutzen dienen, von der erst vor kurzem im Stillen Weltmeere entdeckten Insel Malden nach England eingeführt hat, nämlich zwei Schiffsladungen Guano. Derselbe soll reich an Phosphaten sein und dem Peruanischen Guano an Qualität nicht nachstehen. (*Bl. f. Hdl. u. Gew. 1866.*) *B.*

III. Monatsbericht.

Silicium - Eisen,

Verbindungen des Siliciums mit Eisen hat H. Hahn in folgenden Weisen erhalten:

1) 60 Grm. Kieselfluornatrium, 20 Grm. Natrium, 22 Grm. Gussstahl und 60 Grm. Zink mit Kochsalz wurden in einem schwach glühenden Tiegel $1^1/_2$ Stunde lang im Gebläseofen erhitzt. Der entstandene Regulus, der eine grosse Aehnlichkeit mit dem von Wöhler erhaltenen Siliciummangan hat, ist äusserst hart und spröde, auf dem Bruche weiss, mit ausgeprägtem krystallinisch-blätterigen Gefüge, ohne ausgeschiedenes Silicium, nicht unbedeutend magnetisch und von 7,018 spec. Gew. bei 17^0. Zur Analyse wurde er im Chlorstrome geglüht, das verflüchtigte Fe^2Cl^3 und $SiCl^2$ in Wasser aufgenommen, der Rückstand im Sauerstoffstrom verbrannt, mit Natronlauge behandelt und nochmals verbrannt. Es wurden 10,093 Proc. Si und 0,884 Proc. C gefunden.

2) Eisenchlorür-Chlornatrium (erhalten durch Schmelzen von 40 Grm. reducirtem Eisen, 150 Grm. Salmiak, 80 Grm. Chlornatrium bis zur Verjagung des überschüssigen Salmiaks), 5 Grm. Silicium, 25 Grm. Natrium, mit Flussspath $2^1/_2$ Stunde in stärkster Hitze geschmolzen, gaben einen etwa 25 Grm. schweren Regulus mit eingewachsenen Kryställchen, homogenem, weissen spiegelnden Bruch, sehr spröde, mit schwächerem Magnetismus als No. 1, von 6,611 spec. Gew. bei 23^0, leicht löslich auch in verdünnter Flusssäure, ziemlich schwer löslich mit Hinterlassung graphitähnlicher Krystalle und unter Entwickelung von Siliciumwasserstoffgas, in Salzsäure. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel Fe^2Si. Beim Auflösen in Flusssäure blieben 1,732 Proc. kleine, glatte, graue, metall-seidenglänzende Krystalle zurück, die Fe und Si in einem der Formel $FeSi^2$ entsprechenden Verhältniss enthielten.

3) Eisenchlorür-Chlornatrium (wie oben aus 40 Grm. Fe erhalten), 60 Grm. Kieselfluornatrium und 45 Grm.

Natrium zwei Stunden bis zur Nickelschmelzhitze erhitzt, gab mehre in die Schlacke eingesprengte Metallklumpen von hellbrauner bis grauer Farbe, die so spröde waren, dass sie durch leichte Hammerschläge zersprangen, schwach magnetisch, auf dem Bruche homogen und völlig unkrystallinisch, von 6,239 spec. Gew., nur als feinstes Pulver in heisser Salzsäure löslich, wobei sich Siliciumwasserstoff haltendes Gas entwickelte. Die Analyse ergab für diese Verbindung die Zusammensetzung Si^9Fe^{10}, wahrscheinlich ist jedoch das Verhältniss zwischen Fe und Si ein zufälliges und es besteht die Masse aus einem Gemenge von FeSi und Fe^2Si. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXIX. 71—77.*) *G.*

Ueber die Verbindungen des Eisens mit Chlor und die Bereitungsmethoden einer Eisenchloridlösung von constanter Stärke.

In einer Abhandlung über obigen Gegenstand macht Attfield auf folgende Puncte aufmerksam: 1. Dass die einzige Methode, ein constantes Product zu erhalten, darin besteht, trockenes Chlorgas im Uebermass mit erhitztem Eisen zusammenzubringen. Bei der ersten Einwirkung des Gases bildet sich Chlorür, das weniger flüchtig ist als das Chlorid, aus dem Chlorür entsteht später das Chlorid. 2. Dass Eisenchlorür sich mit Wasserdämpfen in merklicher Weise verflüchtigt. 3. Dass eine Eisenchloridlösung, dargestellt durch Einleiten von Chlor in eine Eisenchlorürlösung, stets ein Uebermass von Chlor enthält, das sich ohne theilweise Zersetzung der Verbindung nicht austreiben lässt. 4. Dass eine Eisenchloridlösung, dargestellt aus salzsäurehaltigem Eisenchlorür mit Salpetersäure leicht salpetersaures Eisenoxyd enthält. 5. Dass eine aus wasserfreiem Eisenchlorid dargestellte wässerige Lösung sich unverändert erhält, dagegen eine mit Weingeist versetzte alsbald einen Bodensatz bildet, oder wenn dies nicht der Fall, doch eine theilweise Reduction erleidet. 6. Dass man den Absatz in der weingeistigen Lösung durch Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure wohl verhindern kann, nicht aber die Reduction des Chlorids zu Chlorür. (*Pharmac. Journ. and Transact. Vol. VI. No. VIII. Febr. 1. 1865. p. 396 ff.*) *Wp.*

Die Reaction von Ferridcyankalium auf Eisenoxydsalze

wird verschiedentlich angegeben. Bald soll eine dunkelbraune bis rothbraune, bald eine grüne Flüssigkeit entstehen. Nach R. Warrington entsteht die dunkelbraune Mischung, wenn das Ferridcyankalium im Ueberschusse ist, ist hingegen das Eisenoxydsalz im Ueberschuss, so entsteht eine smaragdgrüne Flüssigkeit mit schwach blauem Scheine. Setzt man nun langsam mehr Ferridcyankalium hinzu, so geht die Farbe allmälig aus Grün in Dunkelbraun über. (*Chem. Centrbl. 1865.*) *B.*

Ueber das Vorkommen von Kobalt und Nickel in den Fahlerzen.

In den Fahlerzen, welche als Gemenge von Sulfobasen mit Sulfosäuren zu betrachten sind, hat man bis jetzt als Sulfobasen: Schwefelquecksilber, Schwefeleisen und Schwefelblei; als Sulfosäuren: Schwefelantimon und Schwefelarsen beobachtet. Hilger hat in 2 Fahlerzen auch Kobalt, Nickel und Wismuth gefunden: a. Fahlerz von Kaulsdorf in Bayern (Thüringer Wald) spec. Gew. 4,8; b. Fahlerz aus dem würtembergischen Schwarzwald, spec. Gew. 4,9:

			Berechnete Schwefelmenge	
	A	B	A	B
S =	28,34	26,40	—	—
As =	10,19	6,98	6,50	—
Bi =	1,83	4,55	0,42	3,66
Sb =	15,05	14,72	6,00	1,05
Cu =	32,04	33,83	8,08	8,53
Pb =	0,43	—	0,07	0,20
Ag =	0,22	1,37	0,03	4,46
Fe =	4,85	6,40	2,77	5,86
Zn =	3,84	—	1,89	—
Co =	2,95	4,21	1,58	2,25
Ni =	Spuren	Spuren	—	—
	99,74	98,46	27,34	26,02.

Aus diesen Analysen ergiebt sich das Verhältniss der Schwefelmengen der Sulfosäuren zu denen der Sulfobasen wie

	A.	B.
	12,92 : 14,42	11,38 : 14,64
oder	3 : 3,4	3 : 3,86

Um das Verhältniss der Menge der Sulfobasen zu den Sulfosäuren zu erfahren, wurden die Sulfosäuren zunächst

auf Dreifach-Schwefelantimon, die Sulfobasen auf Halbschwefelkupfer reducirt, woraus Folgendes resultirte:

A

	Menge der Schwefelmetalle	Auf SbS^3 reducirt
AsS^3	16,69	23,35 SbS^3
BiS^3	2,25	1,48 SbS^3
SbS^3	21,05	21,05 SbS^3
		Auf Cu^2S reducirt
Cu^2S	40,12	40,12
PbS	0,50	0,33
AgS	0,25	0,16
FeS	7,62	13,76
ZnS	5,73	9,38
CoS	4,53	7,82
	Cu^2S	71,57

mithin $\frac{45,88}{2105^*} : \frac{71,57}{993,2^{**}}$
$= 1:3,3.$

B

	Menge der Schwefelmetalle	Auf SbS^3 reducirt
AsS^3	11,44	15,63 SbS^3
BiS^3	5,60	3,68 SbS^3
SbS^3	20,59	20,59 SbS^3
		Auf Cu^2S reducirt
Cu^2S	42,36	42,36
AgS	1,57	1,01
FeS	10,06	18,17
CoS	6,46	11,16
	Cu^2S	72,70

mithin $\frac{39,90}{2105^*} : \frac{72,70}{993,2^{**}}$
$= 1:3,86.$

Hiernach wären die Formeln der beiden Fahlerze:
$A = 4\,(Cu^2S, AgS, FeS, CoS, PbS, ZnS) + (AsS^3, SbS^3, BiS^3)$
$B = 4\,(FeS, Cu^2S, AgS, CoS, \text{Spur } NiS) + (AsS^3, BiS^3, SbS^3)$.
(*Poggend. Annal. Bd. 124. 1865.*) *B.*

Ueber Nickel- und Kobalthyperoxyd.

Wird nach O. Popp eine Nickelsalzlösung mit essigsaurem und darauf mit unterchlorigsaurem Natron vermischt und dann zum Kochen erhitzt, so scheidet sich ein tiefblaues, fast schwarz erscheinendes Hyperoxyd aus. Die Reaction ist so empfindlich, dass sie an Schärfe die analoge Manganreaction fast übertrifft und dass jede Spur Nickel auf diese Weise erkannt und gefällt wird.

Versetzt man eine Kobaltsalzlösung mit essigsaurem Natron, so geht die reine Kobaltfarbe in ein intensives Rosenroth über, welches auf Zusatz von Chlornatronflüssigkeit sofort in ein helles Gelbbraun verwandelt wird. Diese Flüssigkeit färbt sich jedoch schon in der Kälte sehr schnell dunkel, fast schwarz, wird aber beim Er-

---

* Atomgewicht von SbS^3.
** Atomgewicht von Cu^2S.

hitzen nicht gefällt. Eine Fällung und zwar eine vollständige Fällung von grünbraunem Hyperoxyd tritt erst dann ein, wenn man noch kohlensaures Alkali zusetzt und dann zum Kochen erhitzt.

Bemerkenswerth ist es, dass, wenn eine nickel- und kobalthaltige Lösung angewendet wird, ohne Zusatz von Natroncarbonat, selbst beim Erhitzen das Nickel ebenfalls in Lösung bleibt. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXXI. 363—364.*) *G.*

Ueber die Gegenwart von Nickel im Blei und seine Concentration beim Pattinson'schen Processe.

Aufmerksam gemacht durch die blaue Färbung eines Bleiglases suchte Wm. Baker die Ursache davon in der Gegenwart von Kobalt. Er konnte jedoch in dem dazu verwandten eben so wie in mehreren anderen Proben Blei bloss Nickel entdecken, 0,0023—0,0057. Unterwirft man derartiges Blei dem Pattinson'schen Processe, so findet eine Concentration des Nickels in dem flüssigen Theile statt und zwar bis zu 0,0047 und 0,0073. (*Chem. Soc. Journ. — Chem. Centrbl. 1865. 32.*) *B.*

Nickelvitriol.

R. Fulda berichtet über ein Vorkommen von natürlichem Nickelvitriol zu Riechelsdorf in Hessen, wo er entschieden durch secundäre Bildung entstanden ist und in den drei Abänderungen als muschelige, faserig-dünnstängelige und haarförmige Varietät auftritt. Frisch ist das Mineral durchscheinend, von deutlichem Glasglanz, der bei faserigen und haarförmigen Partieen in Seidenglanz übergeht, von rein smaragdgrüner Farbe, die namentlich bei der muscheligen Varietät in dickeren Stücken ausserordentlich charakteristisch ist. In dünnen Schichten ist die Färbung weniger intensiv und ganz feine Nädelchen erscheinen daher fast farblos. Im Sonnenlichte oder bei einer Temperatur von 30 bis 40° C. verwittert das Mineral sehr rasch, indem es sich mit einer bläulichweissen Schicht überzieht und dann erdig und undurchsichtig erscheint. Das Strichpulver ist weisslich mit einem schwachen Stich ins Grüne, der Geschmack zusammenziehend, das spec. Gew. = 2,004. Die Härte scheint etwa bei 2,2 zu liegen.

Die Zusammensetzung des Minerals lässt sich, wenn

man von einem geringen Arsensäuregehalt absieht, ausdrücken durch die Formel NiO, SO^3, HO + 6 aq, und entspricht vollständig dem künstlich darstellbaren 7fach-gewässerten Nickelvitriole. (*Annal. der Chem. u. Pharm. CXXXI. 213—221.*) *G.*

Abscheidung des Mangans.

Nach C. Rube wird bei Gegenwart von grösseren Mengen von Mangan die zu neutralisirende schwach salzsaure Lösung, welche nebenher noch Eisenoxyd, Thonerde u. s. w. enthält, zum Kochen erhitzt und mit frisch bereitetem, auf nassem Wege dargestellten Quecksilberoxyd versetzt. Das Sieden wird 1—1½ Stunden unterhalten, es verwandelt sich dabei das Manganoxydul in Manganhyperoxyd, welches zugleich mit dem Eisenoxyd und der Thonerde ausfällt, während Kalk und Magnesia in Lösung bleiben. Man setzt so viel Quecksilberoxyd zu, bis selbst nach längerem Stehen der entstandene, mehr oder weniger dunkel gefärbte Niederschlag noch immer die Farbe des Quecksilberoxyds erkennen lässt. Man filtrirt durch ein gewogenes Filter, säuert das (von einem basischen Quecksilbersalz) trübe Filtrat mit Salzsäure an; entfernt hierauf das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff, bestimmt Eisenoxyd, Manganoxydul und Thonerde durch Ausfällen mit kohlensaurem Natron und trennt diese drei Körper schliesslich durch Zusammenschmelzen mit Soda u. s. w. auf bekannte Weise. Eine nach dieser Methode ausgeführte Analyse eines Braunspathes von Freiberg ergab:

16,00	FeO, CO^2
68,61	MnO, CO^2
3,36	MgO, CO^2
11,22	CaO, CO^2
0,45	SiO^2 und unlöslichen Rückstand.

(*Journ. f. prakt. Chem. Bd. 94. 1865.*) *B.*

Ueber die Oxyde des Mangans.

Die vor mehreren Jahren von Schneider gemachte Beobachtung, dass ein Oxyd des Mangans, wenn es in Sauerstoffgas geglüht wird, nicht in Manganoxyduloxyd, sondern in Manganoxyd übergehe, veranlasste W. Dittmar, die Ursache dieser unerwarteten Erscheinung aufzusuchen.

Augenscheinlich bot sich nur folgende Alternative dar: entweder unterscheidet sich der künstlich dargestellte Sauerstoff von dem der Luft in gewissen Beziehungen, oder die entstehende Oxydationsstufe des Mangans hängt von der Tension des Sauerstoffs sowohl wie von der Temperatur ab. Dittmar hat seine Experimente in dieser Richtung angestellt, da ihm diese letztere Annahme die natürlichste schien. Zuvor aber machte er drei Versuche, in welchen er bei dunkler Rothgluth über reines Manganhyperoxyd in dem einen Fall Stickstoff, im anderen Luft, im dritten Sauerstoff leitete und dieselbe Operation noch einmal wiederholte. In allen diesen Fällen entsprach die schliesslich durch Reduction des Glühproducts gewonnene Oxydationsstufe des Mangans reinem Manganoxydul. Dies führte natürlich Dittmar zunächst auf den Glauben, dass Schneider bei derselben Temperatur, wie er, seine Versuche angestellt habe, und dass also bloss die Temperatur es sei, von welcher die Oxydationsstufe des Mangans abhängt.

Inzwischen überzeugte er sich doch nachher, dass selbst in den höheren Temperaturen der hellen Rothgluth, bei welchen im Luftstrom entschieden stets Mn^3O^4 entsteht, im Sauerstoffstrome das Manganoxyd Mn^2O^3 beständig bleibt und dies bestätigte sich auch durch alle späteren Experimente, in denen die strengste Hitze eines Hofmann'schen Gasofens in Anwendung kam. Demnach war nur noch die Aufklärung in der Differenz der Tensionen zu suchen.

Es wurden sowohl Sauerstoff und Stickstoff allein, als auch deren Gemisch, in Gestalt von Luft (worin bekanntlich Sauerstoff $^1/_5$ Atmosphäre Tension hat), ferner Gemische aus Luft mit Zusatz von $^1/_{20}$, $^1/_{15}$ und $^1/_5$ Vol. Sauerstoff unter zeitigem Barometerdruck und unter vermindertem Druck über hellrothglühendes Manganhyperoxyd geleitet und das gewogene Product der Erhitzung im Wasserstoffstrom reducirt und gewogen. Hierbei stellten sich folgende Ergebnisse heraus:

1) Die auf 1 Aeq. Mangan aufgenommenen Mengen Sauerstoff betrugen entweder das $1^1/_2$ fache oder das $1^1/_3$-fache, es existirt also keine intermediäre Oxydationsstufe.

2) In allen Fällen, wo Mn^3O^4 entstand, betrug die bezügliche Tension des Sauerstoffs 0 und 0,21 Atmosphäre.

3) In den Versuchen, in welchen Mn^2O^3 resultirte,

betrug die Tension des Sauerstoffs zwischen 0,26 und 1 Atmosphäre.

Um die Grenze des Drucks zu ermitteln, unterhalb welcher in den hohen Temperaturen des Hofmann'schen Gasofens über Schmelzhitze des Aluminiums, unter der des Silbers, das Mn^3O^4 entsteht, und oberhalb welcher Mn^2O^3 sich bildet, wurden verschiedene Experimente mit Luft im Gemenge mit Sauerstoff unter genau geregeltem Druck angestellt. Das Resultat derselben war:

1) Bisweilen entstand reines Manganoxyd, bisweilen reines Manganoxyduloxyd, bisweilen beide neben einander, jedoch so, dass das eine von ihnen bedeutend vorwaltete.

2) Manganoxyd allein oder wenigstens in überwiegender Menge entstand, wenn der bezügliche Druck des Sauerstoffs zwischen 6,90 und 7,38 Zoll Quecksilberhöhe betrug.

3) Manganoxyduloxyd allein oder in vorwaltender Menge bildete sich bei einem Druck des Sauerstoffs zwischen 6,87 und 7,07 Zoll Quecksilberhöhe.

4) In gewissen Mischungen aus Stickstoff und Sauerstoff, in denen bei einer bestimmten Temperatur und Tension Manganoxyd beständig ist, entsteht sogleich Manganoxyduloxyd, sobald die Tension des Sauerstoffs bei sonst gleich bleibenden übrigen Bedingungen sich ein wenig vermindert. (*Journ. Chem.* (2.) *II.* — *Journ. f. prakt. Chem. Bd. 94. 6.*) *B.*

Ueber die Zusammensetzung der Manganerze, das specifische Gewicht derselben und der Manganoxyde überhaupt.

Die Nichtisomorphie des Braunits und des Hausmannits mit den übrigen Sesquioxyden und mit der Spinellgruppe führt man gewöhnlich auf eine Heteromorphie dieser Körper zurück. Andrerseits hat man den Grund in einer Verschiedenheit der Constitution zu finden gesucht, in der Annahme, jene Oxyde des Mangans seien Verbindungen von Manganoxydul und Hyperoxyd, eine Vorstellung, die in der Zersetzung durch Salpetersäure eine Stütze zu haben scheint. Dieser Ansicht ist auch G. Rose, welcher dadurch das Vorkommen sowohl anderer Monoxyde, wie z. B. des Baryts, als auch der Kieselsäure in diesen Manganerzen erklärt, welche als isomorphe Vertreter von MnO und MnO^2 in deren Mischung eingehen.

Die Richtigkeit dieser Hypothese lässt sich durch die Analyse prüfen, obwohl dies bisher nicht geschehen ist. Alle jene Manganerze bestehen gleichsam aus Manganoxydul und einer gewissen Menge Sauerstoff, dessen Verhältniss zu dem im Oxydul selbst enthaltenen die Oxydationsstufe des Mangans ergiebt. Im reinen Manganoxyde ist es = 1 : 2, im Oxydoxydul = 1 : 3, im Hyperoxyde = 1 : 1.

Wenn nun aber Braunit und Hausmannit = MnO, MnO^2 und $2MnO + MnO^2$ sind, so ist klar, dass durch das Eintreten isomorpher Bestandtheile RO oder RO^2 auf der einen oder anderen Seite jene einfachen Sauerverhältnisse alterirt werden, was die Analyse anzeigen muss.

Von den genannten Voraussetzungen ausgehend, hat Rammelsberg den Braunit und Hausmannit, zugleich aber auch den Manganit und Pyrolusit von Neuem untersucht und dabei den Sauerstoff durch Bunsen's volumetrische Jodprobe bestimmt, daneben auch die älteren Analysen in Betracht gezogen.

Braunit. — In dem Braunit aus der Gegend von Ilmenau fand Turner nur 2,25 Proc. Baryt und 0,95 Wasser. Der Sauerstoff des Manganoxyduls und der Rest sind fast genau = 2 : 1, während, der Hypothese gemäss, die Zahl 2 nicht erreicht werden dürfte. Dieses Resultat weicht aber von dem Turner's dadurch gänzlich ab, dass darnach der thüringsche Braunit nahe 8 Proc. Kieselsäure enthält, dagegen nur sehr kleine Mengen Baryt und Kalk. Der Sauerstoff des Manganoxyduls und der Rest stehen in dem Verhältnisse von 100 : 44 = 2 : 0,87 = 2,3 : 1. Der übrige Sauerstoff beträgt also weniger als die Hälfte des im Oxydul enthaltenen.

Hieraus folgt zunächst, dass die Kieselsäure nicht als solche beigemengt ist, und ferner scheint die Analyse eine Bestätigung dafür zu sein, dass der Braunit $MO + (MnO^2, SiO^2)$ ist. Für diese Ansicht kann sich Rammelsberg dennoch nicht erklären und will eine andere, den theoretischen Vorstellungen über die chemische Constitution mehr entsprechende, in Vorschlag bringen.

Braunit und Hausmannit zerfallen allerdings durch starke Salpetersäure in Oxydul und Hyperoxyd. Dies konnte aber natürlich keinen Beweis dafür abgeben, dass beide daraus bestehen. Ebenso verhalten sich das künstliche Manganoxyd und Oxydoxydul, und zwar jenes, so wie es aus seinen Salzen, z. B. dem Sulfat, durch Zersetzung mittelst Wassers erhalten wird; als Basis von

Salzen kann es aber nicht als $Mn O, Mn O^2$ betrachtet werden. Das in den Gliedern der Spinellgruppe, z. B. im Franklinit vorkommende und Eisenoxyd vertretende Manganoxyd, so wie überhaupt das in vielen Mineralien, in Phosphaten und Silicaten vorkommende Manganoxyd kann nur die Constitution der übrigen Sesquioxyde haben, und der Manganit, der sich sicherlich aus kohlensaurem Manganoxydul gebildet hat, kann bei seiner Isomorphie mit Göthit und Diaspor auch nur $Mn^2 O^3$ enthalten.

Es erscheint weit zweckmässiger, den Braunit als eine isomorphe Mischung von Manganoxyd und Manganoxyduldisilicat anzusehen, welchem letzteren die kleinen Mengen anderer Basen (Baryt, Kalk) zugehören. Die Formeln beider

$$Mn^2 O^3 \text{ und } Mn O, Si O^2$$

drücken zwar eine ganz verschiedene Constitution aus, allein dies ist nur eine Folge der herrschenden dualistischen Ansicht, deren Richtigkeit jetzt schon vielfach bezweifelt wird; beide Körper enthalten dieselbe relative und absolute Anzahl von Atomen, von Radicalen und Sauerstoff,

$$\begin{array}{cc} \text{Oxyd} & \text{Silicat} \\ \begin{array}{c} Mn \\ Mn \end{array}\left\{\begin{array}{c} O \\ O \\ O \end{array}\right. & \begin{array}{c} Mn \\ Si \end{array}\left\{\begin{array}{c} O \\ O \\ O \end{array}\right. \end{array}$$

Dazu kommt, dass Mangan und Silicium überhaupt analoge Körper sind; beide sind für sich wahrscheinlich isomorph, und wie Rammelsberg gezeigt hat, treten Kiesel und Sauerstoff im Roheisen als isomorph mit Mangan und Eisen auf.

Von diesem Gesichtspuncte aus betrachtet, ist der Braunit von Ilmenau

$$Mn O, Si O^2 + 3 Mn^2 O^3 \text{ oder } \left.\begin{array}{c} {}^7/_8\, Mn \\ {}^1/_8\, Si \end{array}\right\}^2 O^3$$

Der krystallisirte Braunit von S. Marcel ist ganz dasselbe, nur ist ein Theil Mangan durch Eisen ersetzt. Nach Damour's Analyse kommt ihm die Formel zu:

$$\left.\begin{array}{c} Mn \\ Fe \\ Si \end{array}\right\}^2 O^3$$

Rammelsberg erinnert daran, dass die hier vorgetragene Ansicht von der Constitution des Braunits nicht neu ist, sondern mit derjenigen vollkommen übereinstimmt, welche Mosander zuerst für das Titaneisen aufstellte.

Im Braunit spielt die Kieselsäure dieselbe Rolle wie die Titansäure im Titaneisen.

Hausmannit. — In diesem Minerale treten die Nebenbestandtheile so zurück, dass die Analyse kein Mittel abgiebt über die Constitution, ob $MnO + Mn^2 O^3$ oder $2 MnO + MnO^2$ zu entscheiden. In den schönen Krystallen von Ilmenau fand Rammelsberg nur Bruchtheile eines Procents von Kieselsäure und Baryt, und die Sauerstoffprobe gab fast genau so viel als die Rechnung für das reine Oxydoxydul fordert. Der neuerlich zu Filipstad vorgekommene Hausmannit, der mit gediegenem Kupfer verwachsen ist, und Combinationen des Hauptoctaëders und des dreifach stumpferen bildet, enthält nur 0,13 Proc. Baryt, 0,14 Kalk, 0,41 Magnesia, und auch sein Sauerstoffgehalt entspricht der Rechnung.

Die Analysen von Manganit und Pyrolusit erwiesen die Reinheit der untersuchten Abänderungen und den supponirten Gehalt an Sauerstoff.

Die specifischen Gewichte der Manganerze sind schon vor längerer Zeit, grösstentheils von Haidinger, bestimmt, die der künstlich dargestellten Manganoxyde sind bisher wenig untersucht worden. Rammelsberg hat deshalb die Bestimmungen von Neuem vorgenommen und folgende Resultate erhalten:

I.	Manganoxydul	R.	
	Künstlich dargestellt	5,091	(4,726 Herapath)
II.	Oxydoxydul		
	1. Künstlich dargestellt	4,718	
	2. Hausmannit	4,856	(4,722 Haidinger)
III.	Oxyd		
	1. Künstlich dargestellt	4,325	(4,818 Haidinger)
	2. Braunit	4,752	(4,77 Damour)
IV.	Oxydhydrat		
	Manganit	4,335	(4,328 Haidinger)
V.	Hyperoxyd		
	Pyrolusit	5,026	(4,82 — 4,94 Turner 4,88 Breithaupt).

Gemäss den älteren Versuchen nimmt die Dichte mit dem Gehalte an Sauerstoff zu. Aus Rammelsberg's Wägungen folgt, dass dies in Bezug auf Hausmannit und Pyrolusit der Fall ist, aber sie ergeben auch, im geraden Widerspruche zu den älteren, dass der Hausmannit schwerer ist als der Braunit. Welche Unterschiede zwischen der künstlich dargestellten (vielleicht amorphen)

Verbindung und der natürlichen krystallisirten statt finden, springt dabei in die Augen, und wenn man die Dichte der künstlich dargestellten MnO, Mn^3O^4 und Mn^2O^3 vergleicht, so sieht man, dass mit Zunahme des Sauerstoffs die Dichte abnimmt. In keinem Falle verhalten sich bei den Oxyden des Mangans die Dichtigkeiten wie die Atomgewichte. (*Berl. Akad. d. Wiss. Ber. S. 112. 1865.*)
B.

Ueber die Existenz eines Manganhyperchlorids.

Behandelt man Manganhyperoxyd mit Salzsäure, so erhält man bekanntlich freies Chlor nach der Gleichung $MnO^2 + 2\,HCl = 2\,HO + MnCl + Cl$. Hiernach nimmt man an, dass die Hälfte des in der Salzsäure enthaltenen Chlors frei wird, weil ein Manganhyperchlorid $= MnCl^2$ nicht existire. J. Nicklès ist es jedoch gelungen, die Existenz dieser letzteren Verbindung nachzuweisen. Dies lässt sich auf zweierlei Weise ausführen: entweder indem man Manganchlorür in Aether, Alkohol oder eine andere wasserfreie Flüssigkeit bringt, welche im Stande ist, die neue Verbindung zu lösen, und dann einen Strom trockenen Chlorgases hindurchleitet, oder indem man trockenes Manganhyperoxyd bei Gegenwart einer der genannten Flüssigkeiten mit trockenem Salzsäuregase behandelt. Der letztere Weg ist der einfachste und giebt ein reineres Resultat. Es genügt, in einer Röhre ein wenig Manganhyperoxyd mit wasserfreiem, mit Salzsäuregas gesättigten Aether zu schütteln, um sofort eine schöne grüne Flüssigkeit zu erhalten, in der die neue Verbindung gelöst ist.

Diese Reaction eignet sich zu einem Vorlesungsversuche. Sie gelingt in allen Fällen, wenn man das Gefäss gut abkühlt, wozu frisches kaltes Wasser ausreicht.

Zur Darstellung einer grösseren Menge dieses Hyperchlorids muss man das salzsaure Gas in ein vorher bereitetes Gemenge von Hyperoxyd und Aether leiten und dabei abkühlen. Die Verbindung ist grün, sehr veränderlich und giebt Chlorgas ab. Sie löst sich in jedem Verhältniss in Aether. Durch Phosphor wird sie entfärbt unter Bildung von Manganchlorür; ebenso durch Eisen oder Zinkfeile, Antimon oder Schwefelantimon; letzteres giebt ausserdem eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff; Schwefelblei giebt freien Schwefel; alkalische Jodüre geben Jod ab und organische Farbstoffe, wie z. B. Indigo, werden sofort zerstört; durch Wasser wird die Verbindung

zersetzt, weniger schnell bei Gegenwart von Salzsäure. Nicklès betrachtet die Flüssigkeit nicht als eine einfache Lösung von $MnCl^2$ in Aether; denn wenn man Manganhyperoxyd mit einer gesättigten wässerigen Salzsäure behandelt, so erhält man eine braune Flüssigkeit, welche bei Gegenwart von wasserfreiem Aether grün wird, was wahrscheinlich von der Entstehung der obigen Verbindung herrührt.

Auch ein Hyperbromid und ein Hyperjodid des Mangans existiren, beide sind ebenfalls grün.

Nicklès vermuthet in gleicher Weise die Existenz entsprechender Chlorverbindungen des Nickels und Kobalts und giebt schliesslich an, dass es ihm auch gelungen sei, das Arsenhyperchlorid $AsCl^5$ darzustellen. (*Compt. rend. T. 60. 1865. — Chem. Centrbl. 1865. 20.*)

B.

Fluorchromsaures Kali.

Diese neue Fluorverbindung, welche dem chlorchromsauren Kali oder dem sogenannten chromsauren Chlorkalium entspricht, erhielt A. Streng in ganz ähnlicher Weise wie letzteres, indem er in einer Platinschale gepulvertes chromsaures Kali mit einer concentrirten Lösung von Fluorwasserstoffsäure im Ueberschusse bis zum Kochen erhitzte. Beim Erkalten krystallisirte das fluorchromsaure Kali in rubinrothen, schwach durchscheinenden, quadratischen Octaëdern heraus. Die Krystalle schmelzen bei höherer Temperatur zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, werden an der Luft oberflächlich matt und rothgelb und lassen sich nicht in Glasgefässen aufbewahren. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $KF,2CrO^3 = KO,Cr^2FO^5$. In Wasser löst sich das Salz ziemlich leicht auf, besonders in der Siedehitze, scheidet sich aber beim Erkalten oder Verdunsten nicht unverändert wieder aus, sondern wird zersetzt, indem saures chromsaures Kali auskrystallisirt und Fluorwasserstoffsäure gelöst bleibt. Hiernach stimmt also dieses Salz nicht allein in seiner Zusammensetzung, sondern auch in seinem Verhalten zum Wasser vollständig mit dem chlorchromsauren Kali überein; sehr bemerkenswerth ist es aber, dass beide Salze nicht mit einander isomorph sind. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXIX. 225 — 237.*)

G.

Um aus Zink gegossene Kunstarbeiten schön schwarz zu färben,

empfiehlt Dullo, 6 Loth Antimonchlorür in 1 Quart Alkohol zu lösen, 4 Loth Salzsäure zuzusetzen und mit dieser Lösung den Gegenstand mittelst Bürste oder Pinsel zu benetzen. Die erste Lösung wird sofort mit einem Lappen abgewischt, die Lösung noch einmal aufgetragen und nun so schnell als möglich an einem warmen Orte getrocknet. Nach dem Trocknen wird der Gegenstand 2—3 Mal mit trocknendem Oel abgerieben, wodurch er eine intensiv schwarze Farbe und einen schönen Glanz annimmt. (*Deutsche illustr. Ztg. 1865.*) *B.*

Ueber die reducirende Kraft des Zinks bei Gegenwart eines freien Alkalis.

Wird nach H. Vohl metallisches Zink mit Aetzkali oder Aetznatronlauge zusammengebracht, so erzeugt es kleine, das Metall bedeckende Gasbläschen, welche reines Wasserstoffgas sind.

Ist die Lauge, welche von beiden ist gleich, von 1,2 bis 1,3 spec. Gew., so wird das Gas beim Erwärmen unter Aufbrausen entwickelt und die Flüssigkeit enthält Zinkoxyd gelöst. Die Oxydation des Zinks hat auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers statt gefunden, wobei der Wasserstoff gasförmig entweicht. Cadmium, welches dem Zink sonst so nahe steht, theilt diese Eigenschaft nicht, wohl aber das Zinn.

Daraus ergiebt sich nun die Lehre, dass bei Verwendung des Zinks zu Reservoirs in Photogenfabriken zum Aufbewahren der fertigen Oele sehr darauf zu achten ist, dass die zur Herstellung derselben angewandte Lauge gänzlich entfernt wird, weil eine Spur derselben das Metall angreift, dasselbe durchlöchert und ein Auslaufen des Oeles herbeiführt. Es ist dies schon vorgekommen und das Undichtwerden der Reservoirs der schlechten Qualität des verwandten Metalls zugeschrieben worden.

Es scheint übrigens, als ob alle Metalle, deren Oxyde in ätzenden Alkalien löslich sind, wie z. B. das Aluminium, diese Eigenschaft besitzen.

Wird bei heftiger Entwickelung des Gases Natron- oder Kalisalpeter zugesetzt, so hört die Gasentwickelung sehr bald auf, oder es findet eine Verminderung derselben statt und nach kurzer Zeit entwickeln sich Massen von Ammoniak.

Es ist klar, dass der freiwerdende Wasserstoff zuerst durch den Sauerstoff der Salpetersäure oxydirt wurde und sich schliesslich auf den Stickstoff der Säure warf und mit demselben Ammoniak bildete:

$$NO^5 + 8\,H = H^3N + 5\,HO.$$

Auf dieses Verhalten der Salpetersäure in alkalischer Flüssigkeit bei Gegenwart von Zink gründet Vohl eine quantitative Bestimmung dieser Säure, die derselbe später mitzutheilen verheisst. Organische Körper (Säuren) in alkoholischer Lösung werden durch Zink reducirt und dadurch merkwürdige und interessante Resultate erzielt. So z. B. erhält man durch Behandlung der Phenylsäure auf diese Weise rothe, violette und blaue Farbstoffe. (*Dingl. Journ. 1865. Heft 3. S. 215.*) *Bkb.*

Bereitung des zur Anfertigung von Zahn-Cement bestimmten Zinkoxydes.

Man löst nach Dullo schwefelsaures Zinkoxyd in Wasser und setzt so viel Natronlauge zu, als nöthig ist, um das zuerst niedergefallene Zinkoxyd wieder aufzulösen. Einen grossen Ueberschuss von Natron muss man aber vermeiden. Sobald die Lösung bewirkt ist, kocht man einige Minuten, wonach sich das ganze Zinkoxyd ausscheidet. Wegen seiner Schwere und Dichtigkeit setzt sich dasselbe schnell ab und lässt sich gut auswaschen. Mischt man dieses Zinkoxyd mit Chlorzink, so erhält man einen Zahncement, der allen Ansprüchen genügt. (*Deut. illustr. Gew.-Ztg. 1865. No. 20. — Polyt. Centrbl. 1865. Lief. 12. S. 814.*) *Bkb.*

Ein vereinfachtes Verfahren, das Indium aus der Freiberger Zinkblende zu gewinnen,

veröffentlicht P. Weselsky. Die geröstete Blende, wie sie in Freiberg zu haben ist, wird geschlämmt und zu 6—8 Pfd. in Porcellanschalen mit Wasser angefeuchtet, hierauf mit einer genügenden Menge eines Gemisches aus 16 Th. conc. HCl und 1 Th. NO^5 unter häufigem Umrühren mehre Stunden lang bei Siedehitze digerirt, wobei sie nahezu ganz aufgeschlossen wird. Es ist anzurathen, keinen grossen Ueberschuss an Säuren anzuwenden.

Die Masse wird nun stark mit Wasser verdünnt und in einem Topfe absetzen gelassen. Zu der von den un-

aufgeschlossenen Theilen getrennten fast klaren Lösung wird zur Sättigung des Säureüberschusses so viel NaO, CO^2 gefügt, bis eben ein Niederschlag sich zu bilden beginnt und dann mit unterschwefligsaurem Natron (für jedes Pfund gerösteter Blende 7—8 Loth NaO, $S^2 O^2$) vermischt im Glaskolben so lange gekocht, bis keine SO^2 mehr entweicht, der anfangs gebildete flockige gelbe Niederschlag schwarz geworden ist und sich leicht absetzt. Hierbei werden Arsen, Blei, Kupfer und Antimon zum Theil gefällt, zum Theil gehen sie in Lösung, welche Zinkchlorid und das Eisen jetzt als Eisenchlorür enthält.

In dem schwarzen Niederschlage ist ein grösserer Theil des Indiums als Indiumoxyd enthalten, während ein Theil desselben in Lösung bleibt; um nun auch diesen zu gewinnen, hat sich Weselsky der Methode C. Winckler's (*Erdmanns Journ. Bd. 94. S. 3*) angeschlossen und fällt denselben durch kohlensauren Baryt. Hierzu wird die Lösung sammt den durch Kochen mit NaO, $S^2 O^2$ erhaltenen Niederschlage hinreichend abgekühlt, dann, ohne den Niederschlag von der Flüssigkeit zu trennen, mit frischgefälltem BaO, CO^2 im Ueberschusse versetzt und unter öfterem Umrühren 12 Stunden hindurch damit digerirt. Die klar gewordene Flüssigkeit wird abgezogen und der Niederschlag mehrmals bei gut abgehaltener Luft ausgewaschen. Derselbe enthält neben den Schwefelverbindungen von Arsen, Kupfer und Blei den überschüssig angewandten BaO, CO^2 und neben etwas anhängendem Eisenoxyd und Zinkoxyd die ganze Menge des Indiums; er wird mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, mit Wasser verdünnt und ohne den ungelösten Theil abzufiltriren, mit HS im Ueberschuss behandelt. Aus dem Filtrate wird der Baryt durch verdünnte SO^3 entfernt und das Indiumoxyd durch Ammoniak gefällt.

Von einem Eisen- und Zinkgehalte wird das Indiumoxyd durch nochmalige Behandlung mit NaO, S^2O^2 und BaO, CO^2 getrennt.

Der Vortheil dieses Verfahrens liegt darin, dass gleich von vorn herein fast die ganze grosse Menge des Zinks und Eisens entfernt wird und man es dann nur mit einer Masse zu thun hat, in welcher das Indium in verhältnissmässig grosser Menge enthalten ist. Sollte man durch längeres Kochen der ursprünglichen Lösung mit NaO, S^2O^2 alles Indium mit den Schwefelmetallen fällen können, so fiele die nachherige Behandlung mit BaO, CO^2 weg und

das Verfahren würde noch einfacher werden. (*Wiener Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. Math.-naturw. Classe. 51. Bd. III. H. Jahrg. 1865. März. II. Abth. S. 286—288.)*

H. Ludwig.

Die Verdichtung des Bleirauches der Bleihütten.

Wenn schon die Mengen Bleioxyd, welche sich bei der Darstellung des Bleies, besonders in Flammenöfen, verflüchtigen und welche bei Bleierzen von 75 Proc. Blei etwa 8 Proc., bei ärmeren noch mehr betragen, als Verlust bedeutend sind, so ist doch die nachtheilige Wirkung der Bleidämpfe ein fast noch grösserer Uebelstand. Man hat sich deshalb langer Canäle, die in England oft 8 engl. Meilen Länge haben, oder der Flugstaubkammern zur Abhülfe bedient, doch sind diese Vorrichtungen kostspielig und der Erfolg ist noch kein totaler. Besser scheint die Methode von Bennet, der die Condensation durch Wasserdämpfe bewirkt. Durch eine Dampfmaschine wird eine mit diagonalen Schaufeln besetzte, verticale Scheibe, die halb in Wasser läuft, in einem cylindrischen Raume gedreht. Es wird dadurch die Wirkung eines saugenden Ventilators ausgeübt, der Zug befördert und die mit Bleioxyd beladenen Rauchgase werden gleichzeitig mit dem Wasser in die innigste Berührung gebracht. Das Wasser fliesst fortwährend zum Ende des Cylinders, der mit dem Schornstein in Verbindung ist, heraus, während frisches Wasser von unten zutritt. Das Bleioxyd setzt sich in seitlichen Bassins ab, die von Zeit zu Zeit ausgeräumt werden. Dergleichen Bassins sind zwei zum Wechseln und ausserdem ein Reservecanal vorhanden, durch welchen, wenn es nöthig ist, der Rauch direct nach dem Schornsteine geleitet werden kann.

Nach Ansicht des Referenten könnte das Niederschlagen des Bleirauches noch wirksamer geschehen, wenn man einen feinen Strahl hochgespannten Dampfes in die Rauchcanäle eintreten liesse, wodurch, wenn die Richtung des Strahles nach dem Schornstein ginge, der Zug sehr befördert werden würde. Der so entstehende feuchte Rauch wäre dann durch die Condensationsröhren zu leiten, und da diese in kaltem Wasser liegen, würde das mit Wasser befeuchtete Bleioxyd gewiss sehr vollständig niedergeschlagen werden. Auch ein stark gepresster Luftstrom, um das Wasser zu zerstäuben und mit dem

Bleirauche zu mischen, dürfte von grossem Nutzen sein. (*Berl. Gewbeztg. 1865. No. 2. — Polyt. Centralbl. 1865. Lief. 7. S. 488.*) *Bkb.*

Ueber das Spectrum des Thalliums.

Das Thallium zeigt in der Gasflamme sowohl, als auch in der Sauerstoff-Wasserstoffflamme eine schön grüne Linie in dem Spectrum, was Veranlassung zur Entdeckung dieses Elementes durch Crookes war. Wendet man jedoch reines Thallium als Elektrode eines starken Inductionsapparates an, so sieht man nach Allen Miller in dem Spectrum ausser der grünen Linie und den bekannten Linien der atmosphärischen Luft eine sehr schwache orange und zwei fast gleich intensive grüne Linien dicht neben der charakteristischen grünen Linie, ferner nach einem Intervall eine schwach grüne und eine prächtig blaue Linie. Diese fünf neuen Linien sind nach den Rändern des Spectrums sehr deutlich, fast unmerklich in der Mitte: das charakteristische Unterscheidungsmerkmal der metallischen von den atmosphärischen Linien. In einer reinen Wasserstoffflamme sind die neuen Thalliumlinien mit geringerer Intensität sichtbar. Die merkwürdige Complication des Thalliumspectrums spricht nach Miller für die Ansicht, dass das Thallium sich den Alkalimetallen nähert. (*Annal. de Chim. et de Phys.*)

Dr. Reich.

Ueber das Verhalten des Thalliums zum Sauerstoff.

Wie bei gewöhnlicher Temperatur der wasserfreie, neutrale Sauerstoff kein Metall zu oxydiren vermag, so auch nicht das Thallium. Anders verhält sich nach Schönbein der sogen. negative Sauerstoff (das Ozon) gegen das Metall, welches er rasch zu Hyperoxyd (braunem Oxyd) oxydirt, wie daraus erhellt, dass ein glänzendes Thalliumstäbchen in stark ozonisirte Luft eingeführt, unverweilt mit einer tiefbraunen Hülle sich überzieht, woraus hervorgeht, dass dem Ozon gegenüber das Thallium als höchst oxydirbares Metall sich verhält.

Eben so leicht wie mit dem metallischen Thallium verbindet sich der ozonisirte Sauerstoff mit dem Thalliumoxyd zu Hyperoxyd (Trioxyd), wie daraus hervorgeht, dass beim Durchleiten eines Stromes stark ozonisirter Luft durch eine wässerige Lösung des Thalliumoxyds letztere sofort stark sich bräunt in Folge der Bil-

dung und Ausscheidung von Thalliumhyperoxyd, wobei natürlich zugleich das Ozon gänzlich verschwindet. Streifen weissen Filtrirpapiers, mit gelöstem Thalliumoxyd getränkt und in eine Ozonatmosphäre eingeführt, werden sogleich aufs deutlichste gebräunt, weshalb auch mit Thalliumoxyd behaftetes Papier als ein sehr empfindliches Reagens auf Ozon und die Lösung dieses Oxyds als sympathetische Tinte dienen kann.

Gleich dem freien wird auch das an Kohlensäure gebundene Thalliumoxyd durch den ozonisirten Sauerstoff zu Thalliumhyperoxyd oxydirt, jedoch merklich langsamer als die reine Basis. Auf das an kräftigere Säuren gebundene Thalliumoxyd scheint das Ozon nicht oxydirend einzuwirken. Auch der gebundene ozonisirte Sauerstoff, wie er z. B. in der Uebermangansäure enthalten ist, vermag sowohl das Thallium wie das Thalliumoxyd in Thalliumhyperoxyd zu verwandeln, woher es kommt, dass die wässerige Lösung dieser Säure oder ihrer Salze durch das Metall und sein Oxyd entfärbt wird, unter Bildung von Manganhyperoxyd und Thalliumhyperoxyd. (*Verh. d. naturf. Gesellsch. in Basel. 4. Th. H. 1.*) Böttger bestätigt diese Beobachtung Schönbein's und empfiehlt deshalb einen mit einer Thalliumoxydlösung getränkten Papierstreifen statt des bisher üblich gewesenen mit Jodkaliumkleister bestrichenen Papiers zu ozonometrischen Zwecken dringend, da seinen Beobachtungen zufolge ein mit Thalliumoxyd benetzter Papierstreifen von etwa in der atmosphärischen Luft vorhandenen salpetrigsauren oder salpetersauren Verbindungen nicht im mindesten afficirt werde, was man von Jodkaliumkleisterpapier nicht sagen könne. (*Frankf. Ztg. — Journ. für prakt. Chemie. Bd. 95.*) *B.*

Ueber das Thallium.

Im Folgenden sind die weiteren Thatsachen über das Thallium mitgetheilt, welche bis jetzt in einer Zusammenstellung von Crookes darüber und über dessen Verbindungen bekannt geworden sind.

Borsaures Thallion bildet sich bei Zusatz von Borsäure zu kohlensaurem Thallion, oder von Borax zu schwefelsaurem Thallion, als ein weisser körniger Niederschlag.

Phosphorthallium. Geht Phosphorwasserstoffgas durch eine ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem

Thallion, so fällt Phosphorthallium als ein schwarzes luftbeständiges Pulver nieder.

Schwefelthallium. Schwefelwasserstoff fällt aus neutralen, schwefelsauren, salpetersauren oder salzsauren Lösungen des Thallions nur wenig, aus oxalsaurer, essigsaurer oder kohlensaurer Lösung hingegen alles Metall als ein grauschwarzes Pulver. Schwefelammonium fällt aus allen Salzen einen schwarzbraunen, dicken, flockigen Niederschlag. Geschmolzenes Cyankalium reducirt schwefelsaures Thallion zu Schwefelthallium von metallischem Ansehen. Das auf nassem Wege bereitete Thalliumsulfür oxydirt sich leicht an der Luft. Seine Formel ist TlS.

Schwefelsaures Thallion. Das saure Salz TlO, $2 SO^3$ bildet sich beim Eindampfen von TlO, SO^3 mit etwas Vitriolöl oder bei Zersetzung von Thalliumchlorid mit überschüssiger Schwefelsäure. Das Hyperoxyd des Thalliums giebt beim Auflösen in warmer verdünnter Schwefelsäure und Verdampfen ein körnig krystallinisches Salz, in schwach mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser leicht löslich, in ganz reinem Wasser sich aber zersetzend.

Selenthallium kann durch directes Zusammenschmelzen gleicher Aequivalente Selen und Thallium erhalten werden.

Jodthallium. Beim Erhitzen beider Körper verbinden sie sich zu TlJ. Ebenso bildet sich Jodthallium beim Zusammenbringen von Jodalkalimetallen mit einem Thallionsalze. Gelbes schmelzbares Pulver, schwer löslich in Wasser.

Bromthallium kann wie das Jodthallium dargestellt werden, dem es sich analog verhält.

Chlorsaures Thallion, TlO, ClO^5, kann durch Auflösen des Metalls in Chlorsäure erhalten werden oder aus chlorsaurem Kali und essigsaurem Thallion. Leicht löslich in Wasser.

Mangan und Thallium. Beide kommen in der Natur zusammen vor im Pyrolusit, ebenso wie

Wismuth und Thallium, die auch in medicinischen Präparaten oft zusammen vorgefunden werden.

Zink und Thallium. Bekannt ist die belgische Zinkblende als besonders reich an Thallium.

Cadmium. Das Schwefelcadmium des Handels kommt mit heller oder dunkler gelber Farbe vor. Crookes fand in dem dunkler gefärbten CdS häufig Spuren von Thallium.

Zinn und Thallium lassen sich unter Cyankalium zusammenschmelzen. Eine Legirung mit 5 Proc. Thallium ist hämmerbar.

Blei giebt mit Thallium eine hämmerbare Legirung.

Mit Eisen verbunden kommt es häufig vor, denn das meiste Thallium erhielt man bis jetzt aus gewissen Eisenkiesen.

Mit Kupfer lässt sich das Thallium nur schwer legiren, doch gelingt es beim Einwerfen von Thallium in schmelzendes Kupfer (wobei sich aber ein grosser Theil des ersteren verflüchtigt) eine Legirung zu erhalten, die bei grösserem Thalliumgehalte weiss, bei geringerem goldgelb erscheint.

Quecksilber giebt ein festes krystallinisches Amalgam mit Thallium.

Gold giebt ein Doppelsalz: Chlorgoldthallium, durch Mischen einer heissen Chlorthalliumlösung mit überschüssigem Goldchlorid. Ist schwer löslich in Wasser und giebt beim Erhitzen eine Legirung von Gold und Thallium.

Platin und Thallium legiren sich leicht mit einander. Chlorplatinthallium fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu einer wässerigen Lösung eines Thalliumsalzes nieder. In der Glühhitze giebt es eine Legirung von Platin und Thallium. Es ist das unlöslichste Salz des Thalliums, da es sich erst in 15585 Th. kalten und in 1948 Th. siedenden Wassers löst.

Das Thallium scheint sehr leicht in organische Verbindungen eintreten zu können. Seine Salze mit organischen Säuren sind mit Ausnahme des Ferrocyanids und des pikrinsauren Salzes alle farblos, löslich in Wasser und leicht krystallisirt zu erhalten.

Ameisensaures Thallion, TlO, C^2HO^3, durch Auflösen von kohlensaurem Thallion in Ameisensäure zu erhalten, ist leicht in Wasser löslich und schmilzt unter 100^0 ohne sich zu zersetzen.

Cyanthallium bildet sich aus Cyankalium und kohlensaurer Thallionlösung oder durch Neutralisiren von Thalliumoxyd mit Cyanwasserstoffsäure. Noch leichter bildet es sich aus Cyankalium und salpetersaurem Thallion. Schwer löslich in Wasser, beim Erhitzen decrepitirt es, schmilzt darauf und verflüchtigt sich endlich bei noch stärkerer Hitze vollständig.

Ferrocyanthallium wird durch Mischen von Fer-

rocyankalium und salpetersaurem Thallion gefällt. Gelbe, leicht in Wasser lösliche Krystalle.

Cyansaures Thallion kann aus cyansaurem Kali und essigsaurem Thallion aus alkoholischer Lösung erhalten werden. Leicht löslich in Wasser und in Alkohol.

Schwefelcyanthallium. Dieses schöne Salz wird aus Rhodankalium und einem löslichen Thallionsalze erhalten. Die Krystalle sind oft 2 Zoll lange Prismen.

Aethylthallium bildet sich aus absolutem Alkohol und Thallium, wenn sie in verschlossenen Röhren längere Zeit im Wasserbade erhitzt werden.

Aepfelsaures Thallion krystallisirt nur schwierig.

Weinsaures Thallion. Das neutrale Salz, 2 TlO, $C^8H^4O^{10}$, ist zerfliesslich und krystallisirt nur schwer. Das saure Salz scheidet sich aus dem vorigen auf Zusatz von Weinsäure ab und hat die Formel TlO, HO, $C^8H^4O^{10}$.

Weinsaures Thallion-Antimonoxyd. Behandelt man Antimonoxyd mit saurem weinsauren Thallion, so resultirt ein in Wasser ziemlich lösliches Doppelsalz.

Paraweinsaures Thallion ist ziemlich löslich in Wasser; seine Formel = TlO, HO, $C^8H^4O^{10}$.

Harnsaures Thallion ist fast ganz unlöslich und wird durch Zersetzung von harnsaurem Kali und kohlensaurem Thallion dargestellt.

Valeriansaures Thallion, dem essigsauren sehr ähnlich, ist leicht in Wasser und Alkohol löslich. Formel = TlO, $C^{10}H^9O^3$.

Pikrinsaures Thallion krystallisirt in seideglänzenden Tafeln.

Citronensaures Thallion ist sehr zerfliesslich und leicht in Alkohol löslich. Formel = 3 TlO, $C^{12}H^5O^{11}$.

Benzoësaures Thallion krystallisirt in durchsichtigen Tafeln und ist nicht flüchtig. (*Chem. Soc. Journ. Ser. 2. — Chem. Centrbl.*) *B.*

Ueber die Giftigkeit des Thalliums.

Lamy empfand bei seinen Untersuchungen über das Thallium Schmerzen und ausserordentliche Mattigkeit in den Beinen. Da er dies als eine Wirkung des Thalliums ansah, so stellte derselbe verschiedene Versuche deshalb an, aus welchen sich ergab, dass alle Thiere, welche Thallium genossen, erkrankten. Es stellten sich heftige Schmerzen ein, deren Sitz offenbar der Darmcanal war, die Respiration war erschwert, der Speichel-

fluss vermehrt, die hinteren Extremitäten wurden anfangs von Krämpfen befallen und später allmälig gelähmt. Das Ende war in den meisten Fällen der Tod.

Das Thallium war bei den meisten Thieren in linsengrossen Stücken von Darmwand, Muskeln, Leber, Knochen (dagegen nicht in einem Zahn) mit Hülfe des Spectralapparates leicht zu erkennen. Bei den Versuchen wurden 5 Gran schwefelsaures Thallium verwandt und davon starben 11 Thiere: Hunde, Hühner und Enten. Da die salpetersauren und schwefelsauren Salze des Thalliums leicht löslich sind und wenig Geschmack haben, so spricht Lamy die Ansicht aus, dass genannte Salze leicht als Vergiftungsmaterialien in Gebrauch kommen könnten, bemerkt aber wiederholt, dass auch die kleinste Menge leicht und sicher an der glänzenden grünen Linie, welche sich im Spectralapparat zeige, erkannt werde. (*Compt. rend. T. 57. p. 442.*) *Bkb.*

Neue Bereitungsweise von Zinnsulfid als gelbe Malerfarbe.

Die Bereitung einer gelben Malerfarbe, welche weder durch Schwefelwasserstoff, noch durch Luft und Licht leidet und im Tone das sogen. Neapelgelb zu ersetzen vermag, gelingt nach Kletzinsky auf folgende Weise. 4 Th. sogen. Zinnsalz (Zinnchlorür) werden in 20 Th. Wasser gelöst, das zuvor mit 2 Th. conc. Salzsäure oder 1 Th. conc. Schwefelsäure versetzt wurde; diese Lösung wird bis zum beginnenden Kochen erhitzt und mit schwefligsaurem Gase gesättigt, wozu ungefähr die Menge von schwefliger Säure erforderlich ist, welche 1 Gewichtstheil Schwefel zu liefern vermag. Filtrirt man die während des Erkaltens mit schwefliger Säure gesättigte gelb gefärbte Lösung, so bleibt die neue Farbe, das Musivgelb, auf dem Filter und kann sofort gewaschen und getrocknet werden, während das Filtrat beim Destilliren Salzsäure im Destillate und im Retortenrückstande schwefelsaures Zinnoxydul (Zinnvitriol) liefert.

Wenn man das reine, trockne Musivgelb aus einem Glaskolben bei Glühhitze und gehemmtem Luftzutritt sublimirt, so erhält man prachtvolles Musivgold in grossen goldglänzenden Schuppen und Flittern von einer Reinheit und einem Feuer, wie dies das nach alter Methode bereitete Musivgold niemals zeigt. (*Jahresber. der Wiedner Oberrealschule.*) *B.*

Vorkommen des Inosits.

Den bisher nur in der Veitsbohne, *Phaseolus vulgaris L.*, aufgefundenen Inosit hat W. Marmé jetzt auch aus folgenden andern Pflanzen in schönen blumenkohlartigen Krystallen gewonnen:

1) Aus verschiedenen Repräsentanten der Papilionaceen und zwar sowohl aus den grünen Schoten, wie aus den unreifen Samen der Gartenerbse, *Pisum sativum L.*, aus den unreifen Früchten der Linse, *Lathyrus Lens Koch* und der Akazie, *Robinia Pseudacacia L.*

2) Aus einer Crucifere, den Köpfen von *Brassica oleracea capitata L.*, zu deren Untersuchung die Vermuthung veranlasste, dass die im „Sauerkraut" auftretende Milchsäure zum Theil vielleicht auch von sich zersetzendem Inosit herrühren könne.

3) Aus den *Herb. Digitalis* und den *Extract. Digitalis* verschiedener Pharmakopöen in kleinen, aber sehr zierlichen, liniengrossen Krystallbüscheln.

4) Aus *Taraxacum officinale Web.*, aber nur aus Blättern und Stengeln, nicht aus Blüthen und Wurzeln.

5) Aus den Sprossen der Kartoffel.

(*Annal. der Chem. u. Pharm. CXXIX. 222—225.*) *G.*

Ueber die Mesoxalsäure.

Durch Zersetzung des Alloxans mit Bleizuckerlösung und Kochen des alloxansauren Baryts mit Wasser erhielten Liebig und Wöhler bei ihren Untersuchungen der Harnsäurederivate ein Bleioxyd- und Barytsalz, die sie als Salze einer eigenthümlichen neuen Säure erkannten, welcher sie den Namen Mesoxalsäure beilegten. Die Säure selbst konnten sie nicht in reinem Zustande erhalten und haben dieselbe deshalb nur unvollkommen beschrieben. Seitdem haben nur Svanberg und Kolmodin in den Verhandlungen der schwedischen Akademie einige Angaben über diese Säure gemacht, die aber nicht richtig sind. Andere Chemiker haben sogar die Existenz derselben bezweifelt, wahrscheinlich wegen der schwierigen Darstellung, welche aber immer bei Beobachtung einiger Vorsichtsmassregeln nach der Liebig'schen und Wöhler-schen Methode sicher von Statten geht.

Nach folgender, durch viele Versuche erprobten Methode, ist es Th. Deichsel gelungen, grössere Quan-

titäten von Mesoxalsäure zu erhalten. In Wasser von 80° C. wird so viel alloxansaurer Baryt eingetragen, dass auf je 1 Liter etwa 5 Grm. trockenes Salz kommen und die so erhaltene Lösung schnell zum Kochen erhitzt. Das Sieden wird etwa 5—10 Minuten unterhalten, dann das Feuer entfernt, die Flüssigkeit filtrirt und abkühlen gelassen; es scheidet sich dabei ein Theil des mesoxalsauren Baryts in Krystallen ab. Die Mutterlauge davon wird schwach mit Essigsäure angesäuert und mit einer Lösung von Bleizucker gefällt; man erhält einen farblosen flockigen Niederschlag von fast reinem mesoxalsauren Bleioxyd, der sich nach längerem Stehen krystallinisch absetzt, durch Decantiren von der Flüssigkeit getrennt und mit kaltem Wasser ausgewaschen wird.

Das zuerst auskrystallisirte Barytsalz kann man zur Darstellung der reinen Säure mit verdünnter Schwefelsäure genau zersetzen, es wird zu diesem Zwecke ganz fein gerieben und längere Zeit bei etwa 40—50° mit der Säure digerirt. Das ausgewaschene Bleisalz wird ebenfalls mit verd. Schwefelsäure zersetzt und die erhaltene Säure mit essigsaurem Baryt oder nach theilweisem Neutralisiren mit Ammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Die so erhaltenen Salze sind fast chemisch rein und können durch Schwefelsäure, resp. Salzsäure zerlegt und so die reine Säure abgeschieden werden. Die erhaltene wässerige Lösung der Säure wird bei etwa 40—50° zur Syrupsconsistenz eingedampft; die Säure krystallisirt in deutlich ausgebildeten prismatischen Krystallen, die an der Luft sehr schnell zerfliessen. Die Säure besitzt bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C^6H^4O^{12}$ und schmilzt bei 115° unter theilweiser Zersetzung. Die Krystalle sind in Alkohol löslich, nicht in Aether.

Die Mesoxalsäure ist eine starke zweibasische Säure und bildet vorzugsweise Salze mit 2 Aeq. Metalloxyd. Die Salze enthalten wie die freie Säure ein Molecül Wasser mehr, mit Ausnahme des Ammoniaksalzes, ein Verhalten, welches auch die Glyoxalsäure zeigt.

Das Barytsalz krystallisirt in deutlich ausgebildeten Krystallen und zeigt bei 120° getrocknet die Zusammensetzung $2\,BaO, C^6O^8 + 3\,HO$.

Das Natronsalz, $2\,NaO, C^6O^8 + 2\,HO$, bildet feine Blättchen.

Das basische Bleioxydsalz, $2\,PbO,C^6O^8 + 2(PbO,HO)$, bildet sich auch bei Anwendung freier Mesoxalsäure als amorpher körnig-pulveriger Niederschlag.

Das Silberoxydsalz, $2\,AgO, C^6O^8 + 2\,HO$, bildet schwerlösliche Nadeln.

Das Ammoniaksalz, $2\,H^4NO, C^6O^8$, ist das einzige wasserfreie Salz und krystallisirt körnig. Die wässerige Lösung färbt sich an der Luft roth, ähnlich wie Murexid, und es verdankt daher dieser Körper seine Färbung wahrscheinlich einem Amide der Mesoxalsäure.

Der Aether der Mesoxalsäure entsteht durch Erhitzen des Silberoxydsalzes mit Jodäthyl, welches zweckmässig mit dem doppelten Volum Aether vermischt wird. Es ist ein nicht ohne Zersetzung flüchtiges, dickflüssiges Oel, welches sich mit Wasser sogleich in Mesoxalsäure und Alkohol spaltet. Die Analyse gab Zahlen, welche auf die Formel $2\,C^4H^5O, C^6O^8 + 2\,HO$ führen, vielleicht gehört das Wasser, welches allen Salzen, mit Ausnahme des Ammoniaksalzes, hartnäckig anhängt, zur Constitution der Säure.

Eine verdünnte Lösung von Mesoxalsäure wird durch 24 stündiges Behandeln mit Natriumamalgam in Tartronsäure $= C^6H^4O^{10}$ übergeführt, welche mit der von Dessaignes aus der Nitroweinsäure erhaltenen übereinstimmt:

$$C^6H^4O^{12} - 2\,O = C^6H^4O^{10}.$$

Nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure erhält man mit salpetersaurem Silberoxyd einen amorphen Niederschlag, der sich bald in körnige Krystalle verwandelt und in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht löslich ist. Derselbe ist tartronsaures Silberoxyd, $2\,AgO, C^6H^2O^8$, er verpufft beim Erhitzen ziemlich stark.

Besitzt die Mesoxalsäure wirklich die Formel $C^6H^4O^{12}$, so kann man sie als Dioxymalonsäure betrachten:

$$\underset{\text{Malonsäure}}{2\,HO, C^6H^2O^4O^2} \qquad \underset{\text{Tartronsäure}}{2\,HO, C^6H(HO^2)O^4O^2}$$

$$\underset{\text{Mesoxalsäure}}{2\,HO, C^6(HO^2)^2O^4O^2}$$

und müsste dann die Bildung des wasserärmeren Ammoniaksalzes und des Alloxans durch einen ähnlichen Wasseraustritt wie bei der Entstehung der Fumarsäure aus Aepfelsäure erklären.

$$2\,H^4NO, C^6(HO^2)^2O^4, O^2 - 2\,HO = 2\,H^4NO, C^6O^6, O^2.$$

Jedenfalls ist dieses Verhalten auch für das Studium der Glyoxalsäure interessant, da man diese Säure auch als Dioxyessigsäure betrachten kann:

$$\underset{\text{Essigsäure}}{HO, C^4H^3O^2, O.} \quad \underset{\text{Glykolsäure}}{HO, C^4H^2(HO^2)O^2, O.} \quad \underset{\text{Glyoxalsäure}}{HO, C^4H(HO^2)^2O^2, O}$$

Die aus Alloxan dargestellte Mesoxalsäure ist identisch mit der von Bayer durch Oxydation der Amidomalonsäure erhaltenen. Da die Mesoxalsäure durch Reduction Tartronsäure giebt, so ist auch jetzt experimentell nachgewiesen, dass die Dialursäure die Harnstoffverbindung derselben ist und somit sind sämmtliche Säuren aus der Harnsäure dargestellt, deren Harnstoffverbindungen die Glieder der Alloxangruppe bilden. (*Journ. für prakt. Chem. Bd. 93. Heft 4.*) *B.*

Ueber die Umwandlung der Monocarbonsäuren in höhere Dicarbonsäuren.

Wenn man nach Kolbe Monochloressigsäure mit einer mässig concentrirten wässerigen Lösung von Cyankalium erhitzt, so tritt leicht eine Zersetzung ein, und man erhält Chlorkalium und Cyanessigsäure. Die zum Sieden erhitzte und mit einem Ueberschuss von Kali eingedampfte Lösung entwickelt Ammoniak in Menge. Wird die alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure übersättigt und mit Aether geschüttelt, so sättigt sich dieser mit Malonsäure, die man durch Verdunstung des Lösungsmittels in leicht gelb gefärbten Krystallen erhält. Durch Behandeln mit Thierkohle erhält man sie in schönen farblos durchsichtigen quadrangulären Tafeln.

Die so erhaltene Malonsäure ist mit derjenigen identisch, welche Dessaignes aus Aepfelsäure darstellte. Ihre Bildung aus Cyanessigsäure lässt sich durch die Formel ausdrücken:

$$\underbrace{KO, C^2 \left\{\begin{matrix} H^2 \\ C^2N \end{matrix}\right\} [C^2O^2] O}_{\text{Cyanessigsaures Kali *)}} + KO, 3\,HO =$$

$$\underbrace{2\,KO, (C^2H^2)'' \begin{bmatrix} C^2O^2 \\ C^2O^2 \end{bmatrix} O^2}_{\text{Malonsaures Kali.}} + H^3N.$$

Kolbe will sich jetzt damit beschäftigen, die Propionsäure in Bernsteinsäure umzuwandeln und mit Hülfe der Mono- und Dicarbonsäuren die dreibasischen Tricarbonsäuren zu erhalten, die drei Gruppen Carbonyl (C^2O^2) einschliessen. Diese Pläne sind theilweise durch H. Müller schon realisirt, der eine Arbeit veröffentlichte:

---

*) Dieses ist das Derivat der Essigsäure $HO, C^2H^3\ [C^2O^2]\ O$, welche Kolbe eine Monocarbonsäure nennt, weil sie nur eine einzige Gruppe Carbonyl (C^2O^2) enthält.

„Ueber eine neue Methode der Bildung der Malon- und Bernsteinsäure.“ — Beide haben demnach denselben Gegenstand bearbeitet und sind, was die synthetische Bildung der Malonsäure betrifft, zu demselben Resultate gelangt. (*Annal. d. Chim. et de Phys.*)

Dr. Reich.

Ueber eine neue Bildung von Malon- und Bernsteinsäure.

Hugo Müller versuchte, von der Thatsache ausgehend, dass das Chlor in der Chloressigsäure sich leicht durch andere Elemente ersetzen lässt, dasselbe durch Cyan zu ersetzen, um durch die so erhaltene Cyanessigsäure einen Körper zu haben, der zugleich in die Essigsäure- und die Oxalsäure-Reihe gehört.

Nach H. Müller wirkt Jodessigäther leicht auf das Cyansilber ein und bildete Cyanessigäther. Chloressigäther und Cyankalium gaben ein eben so günstiges Resultat, und der beste Weg, Cyanessigäther darzustellen, besteht darin, dass man Chloressigäther in Alkohol löst und krystallisirtes Cyankalium in geringem Ueberschusse zusetzt. Bei gelinder Erhitzung beginnt die Einwirkung, es bildet sich Chlorkalium, und durch Filtriren und Abdestilliren des Alkohols vom Filtrate erhält man in der Retorte zurückbleibend den Cyanessigäther. Die Destillation muss des hohen Siedepunctes wegen am besten in einer Wasserstoff-Atmosphäre vorgenommen werden. Der so erhaltene Cyanessigäther ist eine schwere ölige, fast geruchlose und süsslich schmeckende Flüssigkeit. Beim Erhitzen mit kohlensaurem Kali wird Ammoniak entbunden, und nach Beendigung der Reaction fällt Kupfervitriol einen grünen Niederschlag, der nach dem Behandeln mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung prächtige Krystalle liefert, die alle Eigenschaften der Dessaigne'schen Malonsäure besitzen.

H. Müller untersuchte auch weiter das Verhalten der Chlorpropionsäure, die aus Lactylchlorid nach Ullrich's Methode dargestellt worden war, und erhielt bei analoger Behandlung eine kleine Menge einer krystallinischen Säure, welche beim Erhitzen die bekannten für Bernsteinsäure so charakteristischen Dämpfe gab. Durch weitere Untersuchungen muss noch bestätigt werden, ob diese beiden Säuren wirklich Malon- und Bernsteinsäure sind.

Vergleicht man diese neue Art der Bildung von Bernsteinsäure mit der aus Cyanäthylen

$$C^6H^5(C^2N)O^4 + 4\,HO = C^6H^5(C^2HO^4)O^4 + H^3N$$

Cyanpropionsäure — Bernsteinsäure

$$C^4H^4(C^2N)^2 + 8\,HO = C^4H^4(C^2HO^4)^2 + 2\,H^3N$$

Cyanäthylen — Bernsteinsäure

so findet man leicht eine Analogie und die Annahme, die Bildung der Cyanpropionsäure sei die erste Stufe in der Zersetzung des Cyanäthylens, gewinnt sehr an Wahrscheinlichkeit. Auch ist nach H. Müller die Existenz homologer Reihen, deren Glieder von einander um C^2O^4 verschieden sind, sehr wahrscheinlich. (*Chem. Soc. — Chem. Centrbl.*) *B.*

Ueber die Säuren, welche man aus Cyanüren der oxygenirten zwei- und dreiatomigen Alkoholradicale erhalten kann.

Mit jedem Glykol kann man ein einatomiges und ein zweiatomiges *) Radical erhalten, mit jedem Glycerin drei Radicale, die ein-, zwei- oder dreiatomig sind. Man kennt nur eine kleine Zahl der Cyanüre dieser Radicale, und man kann die Frage aufwerfen, wenn solche Cyanüre existiren, besonders Sauerstoff-haltige, und wenn diese letztern sich durch Kali zersetzen, wie verhalten sich die Cyanüre der Kohlenwasserstoff-Radicale. Aus jedem Glykol müsste man zwei, aus jedem Glycerin drei Säuren erhalten können. Das zeigt die folgende Zusammenstellung:

Zweiatomiger Alkohol. (Glykol.)

		Cyanür.	Säure.
Glykol-Chlorhydrin	$C^4H^5O^2Cl$	$C^4H^5O^2Cy$**)	$C^6H^6O^6$ (Milchsäure)
Aethylen-Chlorür	$C^4H^4Cl^2$	$C^4H^4Cy^2$	$C^8H^6O^8$ (Bernsteinsäure zweibasisch).

Dreiatomiger Alkohol. (Glycerin.)

		Cyanür	Säure
Monochlorhydrin	$C^6H^7O^4Cl$	$C^6H^7O^4Cy$	$C^8H^8O^8$
Dichlorhydrin	$C^6H^6O^2Cl^2$	$C^6H^6O^2Cy^2$	$C^{10}H^8O^{10}$ (zweibasisch)
Trichlorhydrin	$C^6H^5Cl^3$	$C^6H^5Cy^3$	$C^{12}H^8O^{12}$ (dreibasisch).

*) $C^4H^6O^4 - HO^2 = (C^4H^5O^2)'$
$C^4H^6O^4 - 2\,HO^2 = (C^4H^4)''$
$C^6H^8O^6 - HO^2 = (C^6H^7O^4)'$
$C^6H^8O^6 - 2\,HO^2 = (C^6H^6O^2)''$
$C^6H^8O^6 - 3\,HO^2 = (C^6H^5)'''$.

**) Wislicenus hat dieses Cyanür dargestellt und es wirklich in Milchsäure übergeführt.

In der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich Maxwell Simpson mit der Säure $C^{10}H^8O^{10}$, die auf folgende Weise erhalten war:

Eine Mischung von 1 Aeq. Dichlorhydrin und 2 Aeq. reinem Cyankalium wurde mit Alkohol in einer wohlverschlossenen Mineralwasserflache 24 Stunden lang bei 100° erhalten. Nach dieser Zeit war alles Chlorür in Cyanür übergegangen. Der Inhalt der Flasche wurde filtrirt und der Lösung, die ohne Zweifel das Cyanür $C^6H^6O^2Cy^2$ enthielt, Aetzkali in Stücken zugesetzt, das Ammoniak durch Erhitzen verjagt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Salpetersäure behandelt, die dann durch Verdampfen entfernt wurde. Es blieb Salpeter gemischt mit der in Alkohol gelösten neuen Säure. Nach Verdunstung des Alkohols hinterblieb ein stark gefärbter Rückstand, der mit warmem Wasser aufgenommen und mit Chlor behandelt wurde, das Ganze dann neutralisirt, ein Theil der Säure vorsichtig durch Silbernitrat gefällt, filtrirt und die Fällung vollendet. Der letzte Niederschlag war völlig farblos. Nach Zersetzung durch Schwefelwasserstoff hinterblieb die Säure ungefärbt, krystallisirbar und der Formel $C^{10}H^8O^{10}$ entsprechend.

Sie ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schmeckt stark sauer, schmilzt bei etwa 135° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Die freie Säure wird reichlich durch Bleiacetat weiss gefällt, nicht durch Kalkwasser. Durch ein Alkali neutralisirt giebt sie mit Quecksilbersublimat einen weissen, mit Eisenchlorid einen hellbraunen, mit Kupfersalzen einen bläulich-weissen Niederschlag und mit Chlorbaryum nur eine Trübung.

Die Säure entsteht nach folgendem Schema:

$$C^6H^6O^2Cy^2 + 2\,KHO^2 + 4\,HO = C^{10}{}^{H^6}_{K^2}O^{10} + 2\,H^3N.$$

Sie ist zweibasisch, denn das Silbersalz ist $= C^{10}H^6Ag^2O^{10}$; eben so hat Simpson den Diäthyläther dargestellt von der Formel $C^{10}H^6(C^4H^5)^2O^{10}$, welcher zwischen 295 und 300° unter theilweiser Zersetzung sich verflüchtigt.

Die neue Säure verhält sich zur Pyroweinsäure wie die Aepfelsäure zu der Bernsteinsäure:

Bernsteinsäure	$C^8H^6O^8$	Pyroweinsäure	$C^{10}H^8O^8$
Aepfelsäure	$C^8H^6O^{10}$	Neue Säure	$C^{10}H^8O^{10}$,

sie ist in der Zusammensetzung homolog der Aepfelsäure.

Simpson schlägt für sie den Namen Oxypyroweinsäure vor. (*Annal. de Chim. et de Phys.*)

Dr. Reich.

Monosulfoäpfelsäure und Monosulfosalicylsäure.

Man löst nach Carius 1 Mol. Monobrombernsteinsäure in einer ziemlich concentrirten Lösung von 2 Mol. Schwefelkalium auf und erhitzt im Oelbade auf etwa 110°. Das Product der Reaction wird mit Essigsäure angesäuert, der Schwefelwasserstoff verjagt und nach Neutralisation mit Ammoniak in der Wärme durch essigsaures Bleioxyd genau ausgefällt. Der in Wasser vertheilte Niederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die abgeschiedene Säure durch vorsichtiges wiederholtes Abdampfen von der Bromwasserstoffsäure befreit und zuletzt im luftverdünnten Raume verdampft, wo die neue Säure hinterbleibt.

Die Monosulfoäpfelsäure = $\left.\begin{matrix} C^8H^3O^4 \\ H^3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O^4 \\ S^2 \end{matrix}$ ist eine undeutlich krystallinische, an der Luft zerfliessliche, stark saure Substanz. Ihre Salze sind nicht krystallisirbar. Durch Oxydation mit Salpetersäure geht sie, indem sie auf 1 At. Schwefel 3 At. Sauerstoff aufnimmt, in eine sog. organische Schwefelsäure, in Bernsteinschwefelsäure, über.

$$\left.\begin{matrix} C^8H^3O^4 \\ H^3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O^4 \\ S^2 \end{matrix} + O^6 = \left.\begin{matrix} S^2O^2 \\ C^8H^3O^4 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^8.$$

Die Monosulfosalicylsäure entsteht analog der Monosulfomilchsäure durch vorsichtiges Eintragen des Productes der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure in eine wässerige Lösung von überschüssigem Schwefelkalium. Diese giebt aber bei Behandlung mit Salpetersäure keine organische Schwefelsäure, sondern Trinitrophenylsäure und Schwefelsäure. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXIX. 6—15.*) *G.*

Bibrommaleïnsäure, Metabrommaleïnsäure und Parabrommaleïnsäure.

Bei der Darstellung der Bibrombernsteinsäure durch Erhitzen von Bernsteinsäure mit Brom und Wasser wird eine beträchtliche Menge von Nebenproducten erhalten, die alle in Wasser weit löslicher sind, als die Bibrombernsteinsäure. In diesen fand A. Kekulé durch frac-

tionirende Krystallisation drei wohlcharakterisirte Säuren auf. Die eine hat die Zusammensetzung der zweifach-gebromten Maleïnsäure und wird Bibrommaleïnsäure, $C^8H^2Br^2O^8$, genannt; die beiden anderen haben die Formel der einfach-gebromten Maleïnsäure, sind isomer mit Monobrommaleïnsäure und Isobrommaleïnsäure, und sind als Metabrommaleïnsäure und Parabrommaleïnsäure, $C^8H^3BrO^8$, zu bezeichnen.

Man kennt demnach jetzt vier Säuren von der Zusammensetzung der einfach gebromten Maleïnsäure, die Para-, Meta-, Mono- und Isobrommaleïnsäure. Diese vier Körper unterscheiden sich von einander durch verschiedenen Schmelzpunct, verschiedene Krystallisation und verschiedenes Verhalten ihrer Silbersalze, und sind demnach als isomere Verbindungen zu betrachten. (*Annalen der Chem. u. Pharm. CXXX. 1—11.*) *G.*

Glykoweinsäure.

Die Glykoweinsäure ist eine neue, von A. Schöyen entdeckte, der Weinsäure isomere Säure.

Glyoxal, der Aldehyd der Oxalsäure, verbindet sich in wässeriger Lösung unmittelbar mit Cyanwasserstoff zu einem Körper von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} C^8H^2O^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} N^2$.
Die erhaltene Lösung versetzt man mit Kalihydrat in geringem Ueberschusse, auf 1 Mol. verbrauchten Glyoxals 2 Mol. Kalihydrat, und erwärmt im Wasserbade, bis sich kein Ammoniak mehr entwickelt. Die stark gebräunte Flüssigkeit wird mit Essigsäure neutralisirt, durch Thierkohle entfärbt und mit essigsaurem Bleioxyd ausgefällt. Das durch Schwefelwasserstoff zerlegte Bleioxydsalz liefert dann eine farblose Lösung der freien Säure, welche beim Eindampfen als zähe, syrupartige, sehr saure Masse zurückbleibt und nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure monoklinoëdrische Krystalle der Glykoweinsäure giebt.

Die Glykoweinsäure ist in Wasser sehr leicht löslich und zerfliesst an feuchter Luft, kann ohne Veränderung bis auf 100⁰ erhitzt werden, verbreitet bei stärkerem Erhitzen denselben Geruch, wie Weinsäure, entwickelt dann saure Dämpfe und lässt voluminöse Kohle zurück. Ihre Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich, auch das saure Kalisalz, aber unlöslich in Alkohol. Mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum erhält man aus solchen Lösungen

weisse, amorphe Niederschläge, eben so durch essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Silberoxyd. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXXII. 168—171.*) *G.*

Umwandlung inactiver Weinsäure in Traubensäure.

Bei längerem Erhitzen von gewöhnlicher Weinsäure oder Traubensäure bildet sich bekanntlich etwas inactive Weinsäure, eben so bei längerem Kochen jener mit Salzsäure. Es entsteht nun die Frage, ob die Umwandlung deshalb so beschränkt ist, weil die inactive Weinsäure selbst eine Umwandlung im entgegengesetzten Sinne erleidet. Um dies nachzuweisen, hat V. Dessaignes (*Bull. de la soc. chim. 1865*) trockene inactive Weinsäure bei 200⁰ destillirt, bis ein Drittel zersetzt war. Das Destillationsproduct bestand aus Brenztraubensäure. Aus dem nur wenig gefärbten flüssigen Rückstande in der Retorte schieden sich nach längerer Zeit Krystalle von unzersetzter inactiver Weinsäure aus, deren Mutterlauge zur Hälfte mit Ammoniak neutralisirt, durch wiederholtes Umkrystallisiren 2 Doppelsalze gab; das eine derselben enthielt Traubensäure und bildete etwa $^1/_3$ der Masse, das andere war ein saures Ammoniaksalz der inactiven Weinsäure. Es verwandelt sich also die inactive Weinsäure unter denselben Bedingungen, die sie aus der Traubensäure entstehen lassen, selbst wieder in die letztere und kann also indirect in rechts- und links-drehende Weinsäure zerlegt werden. (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. 94. 6.*) *B.*

Tartramid und Tartraminsäure.

Tartramid erhält man nach K. Grote am besten, wenn man trockenes Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung von Weinsäureäther bis zur vollständigen Sättigung einleitet. Beim Erkalten scheidet es sich in concentrisch-gruppirten Nadeln aus, von der Formel $C^8H^8O^8N^2$. Seine concentrirte Lösung löst in der Wärme Quecksilberoxyd und scheidet beim Erkalten Quecksilber-Tartramid in deutlichen krystallinischen Krusten ab.

Tartraminsäure entsteht neben Weinsäure, wenn man ein Gemenge von Weinsäureäther und wässerigem Ammoniak eindampft. Sie stellt einen unkrystallisirbaren Syrup dar. Ihr Kalksalz von der Formel $C^8H^6CaNO^{10}$

krystallisirt in grossen tetraëdrischen Krystallen, ist leicht löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol; ihr Bleioxydsalz, durch Digestion der freien Säure mit Bleioxydhydrat gewonnen, ist löslich, scheidet aber alsbald basisches Salz ab; ihr Barytsalz wird durch Neutralisation der freien Säure mit kohlensaurem Baryt erhalten und bildet beim Verdampfen krystallinische Krusten, deren Zusammensetzung $= C^8H^6BaNO^{10} + 8$ aq. (*Annal. der Chem. u. Pharm. CXXX. 202—206.*) *G.*

Carballylsäure.

Kekulé hat bereits angegeben, dass aus Aconitsäure durch Einwirkung von Natriumamalgam eine wasserstoffreichere Säure gebildet wird. Diese Säure ist die Carballylsäure und ist jetzt von H. Wichelhaus genauer untersucht worden, welcher zugleich fand, dass sie mit einer vor Kurzem von Simpson auf synthetischem Wege aus Cyanallyl dargestellten Säure identisch ist. Die Carballylsäure ist nach der Formel $C^{12}H^8O^{12}$ zusammengesetzt, krystallisirt in durchsichtigen Gruppen von prismatischem Habitus und löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Ihre Salze krystallisiren schwer. Bemerkenswerth ist ihr Verhalten gegen Eisenoxydsalze. Versetzt man nämlich Eisenchloridlösung mit einer Lösung der Säure, so zeigt sich alsbald eine Trübung, die beim Kochen oder längeren Stehen in einen voluminösen Niederschlag übergeht, der aus einer Verbindung des Eisenoxyds mit der organischen Säure besteht. Eisenoxydulsalze werden durch die Carballylsäure nicht zersetzt, eben so wenig die Sesquioxydsalze der dem Eisen ähnlichen Metalle. (*Annalen der Chem. und Pharm. CXXXII. 61—66.*) *G.*

Bereitung des pyrophosphorsauren Eisenoxyd-citronensauren Ammoniaks.

Dieses in neuerer Zeit unter dem Namen *Ferrum pyrophosphoricum cum Ammonio citrico* häufig in verschiedenen Gegenden der Schweiz und Deutschlands verschriebene Eisenpräparat wird am besten nach Apotheker St's Vorschrift auf folgende Weise bereitet.

2 Pfd. krystallisirten phosphorsauren Natrons werden zuerst entwässert und dann durch Glühen in einem Por-

cellantiegel in pyrophosphorsaures Natron verwandelt. 4 Unzen des letzteren Salzes löst man dann in 6—7 Mass Wasser und fällt diese Lösung entweder mit Eisenchlorid oder mit schwefelsaurem Eisenoxyd oder auch mit salpetersaurem Eisenoxyd so weit als noch ein Niederschlag entsteht. Dieser ist namentlich feucht ganz weiss, erhält aber bei Anwendung eines Ueberschusses von Eisenlösung leicht eine selbst durch Auswaschen nicht völlig zu entfernende gelbliche Färbung. Dieser Niederschlag muss durch Absetzenlassen und Decantiren von dem dabei befindlichen Natronsalz völlig befreit werden. Nach der völligen Befreiung von dem Natronsalze sammelt man den Niederschlag auf einem mit Filtrirpapier bedeckten Colatorium und übergiesst ihn hierauf in einer Porcellanschale mit einer indessen bereiteten Lösung von citronensaurem Ammoniak, welches durch Sättigung von kohlensaurem Ammoniak mit Citronensäure in der Wärme bereitet wird. Gewöhnlich reicht eine aus 2 Unzen dargestellte, 16 Unzen betragende Lösung von citronensaurem Ammoniak hin, selten ist noch ein nachträglicher Zusatz von citronensaurem Ammoniak, aus weiteren 2 Drachmen Citronensäure nöthig.

Bei der Bereitung dieses Präparats darf nie die Temperatur von 10° C. überschritten werden.

Die nun in einigen Tagen unter bisweiligem Umrühren mit einem Glasstabe sich bildende noch trübe grüne Auflösung wird filtrirt, wobei sich meistens der noch suspendirte Niederschlag völlig löst und das Filtrat nun eine klare grüne, zuweilen oft etwas ins Bräunliche ziehende Flüssigkeit darstellt. Diese muss rasch bei nicht zu hoher Temperatur eingedampft werden. Am schönsten wird das Präparat erhalten, wenn es in dünner Schicht auf flachen Tellern im nicht zu heissen Ofen eingetrocknet wird. Es bildet dann schöne grüne Schuppen, welche im Wasser leicht löslich sind und beim Zerreiben ein lichtgrünes Pulver liefern, welches sich an trockener Luft gut hält, an feuchter dagegen leicht bräunlich wird. (*Schweizer Wochenschr. 1864. 20.*) *B.*

(Vergleiche die Darstellung dieses Präparats nach Thiriaux und Francqui, Archiv der Pharmacie, 1860, II. R. Bd. 103. S. 322—324.) H. L.

Ueber citronensaures Wismuthoxyd-Ammoniak.

Seit einigen Jahren circulirt in England ein sog. *Liquor Bismuthi,* welchen C. F. Schacht zu Clifton anfertigt und der von den Aerzten dem *Magisterium Bismuthi* vorgezogen wird. Tichborne hat denselben untersucht und gefunden, dass derselbe eine Auflösung des citronensauren Wismuthoxyd-Ammoniaks in Wasser ist, auch eine Vorschrift gegeben, welche aber Wittstein nicht praktisch findet, indem dessen angestellte Versuche zeigten, dass auf die von Tichborne angegebene Weise das Wismuthoxyd nur sehr schwierig in Lösung geht und dass es viel praktischer ist, statt des reinen Oxyds das citronensaure Wismuthoxyd anzuwenden.

Das citronensaure Wismuthoxyd stellt man nach folgenden Verhältnissen dar:

Basisch kohlensaures Wismuthoxyd .	1 Unze,
Citronensaures Kali	$1^1/_4$ Unze,
Salpetersäure	$1^1/_2$ Unze,
Destillirtes Wasser q. s.	

Man löst das basische Carbonat in der Säure und verdünnt die Lösung mit $1^1/_2$ Unzen Wasser; löst das citronensaure Kali in 2 Pinten (32 Unzen) Wasser und mischt zu dieser Lösung langsam unter beständigem Umrühren jene salpetersaure Lösung. Nach Verlauf einiger Stunden sammelt man den Niederschlag auf einem Filter, süsst ihn vollständig mit Wasser aus und trocknet ihn bei gelinder Wärme.

Um nun das citronensaure Wismuthoxyd-Ammoniak zu erhalten, reibt man eine beliebige Menge citronensaures Wismuthoxyd mit Wasser zu einem dicken Brei und setzt unter fortwährendem Reiben so lange starken Ammoniakliquor hinzu, bis vollständige Lösung erfolgt ist, wobei man einen Ueberschuss zu vermeiden hat. Die Solution wird filtrirt und auf Glasplatten dünn ausgestrichen, wo sie zu Blättchen eintrocknet.

Das so erhaltene citronensaure Wismuthoxyd-Ammoniak bildet weisse, glänzende, halb-durchsichtige, luftbeständige in Wasser leicht lösliche Blättchen. Seine wässerige Lösung zersetzt sich bei längerem Stehen von selbst, weshalb bei Bereitung des flüssigen Präparats kleine Portionen Alkohol und Ammoniak hinzugesetzt werden müsssen.

Die Analyse des trockenen Doppelsalzes gab folgendes Resultat:

BiO^3	237	50,11	Proc.
H^4NO	26	5,50	„
$C^{12}H^5O^{11}$	165	34,88	„
5 HO	45	0,51	„
$BiO^3, H^4NO, C^{12}H^5O^{11} + 5HO =$	473	100,00	„

Zur Bereitung des flüssigen citronensauren Wismuthoxyd-Ammoniaks (*Liquor Citratis Bismuthi et Ammonii*) löst man 260 Grm. des trockenen citronensauren Wismuthoxyd-Ammoniaks in 14 Unzen Wasser, neutralisirt die Lösung mit Ammoniakliquor und fügt noch 2 Unzen Alkohol hinzu. Oder: Man löst ausgewaschenes, noch feuchtes citronensaures Wismuthoxyd in der nöthigen Menge Ammoniakliquor, verdünnt die Lösung mit ihrem gleichen Volum Wasser und filtrirt. Hierauf ermittelt man ihren Wismuthgehalt dadurch, dass man zu $^1/_2$ Unze der Lösung Ammoniumsulfid im Ueberschuss setzt, den entstandenen Niederschlag von Schwefelwismuth auf einem gewogenen Filter sammelt, wäscht, bei 100^0 C. trocknet und aus seinem Gewichte das Wismuthoxyd berechnet; 261 BiS^3 entsprechen 237 BiO^3. Nachdem dies geschehen, verdünnt man die Lösung mit so viel Wasser, dass 1 Drachme derselben 1 Gran Wismuthoxyd = 2 Gran des Doppelsalzes enthält und dass $^1/_8$ der gesammten Wassermenge durch Alkohol vertreten wird. (*Wittstein's Vierteljahrschr. 14. 208.*) *B.*

Ueber die Synthese der Aceconitsäure aus der Essigsäure.

Alle organischen Säuren, die nur C + H + O enthalten, lassen sich nach A. Bayer von der Ameisensäure ableiten, indem man an die Stelle des einen Wasserstoffs in derselben einen Kohlenwasserstoff, Alkohol, Aldehyd oder eine aus diesen bestehende complicirte Gruppe setzt. Es zerfällt demnach eine jede Säure in die Ameisensäuregruppe $C^2O^2HO^2$, welche Bayer Carboxyl zu nennen vorschlägt, und in einen Rest. Die Basicität der Säure hängt ab von der Anzahl der in derselben enthaltenen Carboxyle, eine Regel, die zuerst von Kekulé, wenn auch in etwas anderer Form ausgesprochen ist.

Die Synthese einer solchen Säure ist hiernach auf drei verschiedenen Wegen möglich. Entweder fügt man irgend einer Gruppe Carboxyl hinzu, oder man vergrössert den Rest einer schon Carboxyl enthaltenden Substanz,

d. h. einer Säure, oder man vereinigt endlich mehre Säuremolecüle zu einem neuen Molecül. In die erste Classe gehören die Synthesen durch Zuführung von Kohlensäure auf directem Wege oder durch Vermittelung von Cyan, in die zweite die Bildung von Zimmtsäure aus Benzoësäure und Chloracetaten, in die dritte die von Löwig beobachtete Reduction des Oxaläthers. Diese letztere Reaction, wobei sich aus der Oxalsäure Desoxalsäure bildet, ist von besonderem Interesse, weil sie direct von einer einfachen zu einer sehr complicirten führt. Indessen ist der von Löwig beobachtete Fall so verwickelt, dass er nicht wohl zu einer Verallgemeinerung geeignet ist, und Bayer hat sich daher bemüht, eine ähnliche Reaction unter möglichst einfachen Bedingungen herzustellen.

Einen Vorgang, der in dieselbe Gruppe von Erscheinungen gehört, nämlich die spontane Verdreifachung der Brenztraubensäure, ist übrigens schon lange bekannt. Diese Säure enthält als Rest einen Aldehyd, welcher sich von selbst wie der gewöhnliche Aldehyd verdreifacht und das dazu gehörige Carboxyl mit in die neue Verbindung hinüber nimmt, so dass eine dreibasische Säure gebildet wird. Benutzt man diesen Fingerzeig, so ist zur Bildung einer complicirten Säure aus einer einfachen nur nöthig, dass man den Rest der letzteren in einen labilen Zustand versetzt, der ihn geeignet macht, ähnlich wie der Aldehyd, zu dritt sich an einander zu lagern.

Die Essigsäure, von welcher Bayer ausgegangen ist, ist eine Verbindung von Methyl und Carboxyl. Handelt es sich nun darum, diese Säure zu einer ähnlichen Condensation wie die der Brenztraubensäure zu veranlassen, so muss das Methyl in einen labilen Zustand gesetzt werden. Als Mittel zu diesem Zwecke bietet sich die Methode dar, welche man zur Darstellung der Alkoholradicale benutzt, nämlich Einführung von Brom und nachherige Wegnahme desselben durch Natrium. Bayer liess daher dieses Metall auf den Aether der Bromessigsäure einwirken und erhielt in der That einen Aether, der sich von einer verdreifachten Essigsäure ableitet, indem 3 At. Brom und 1 At. Wasserstoff austreten:

$$\underset{\text{Bromessigäther}}{3(C^4H^5O, C^4H^2BrO^3)} = \underset{\text{Aceconitäther}}{3\,C^4H^5O, C^{12}H^5O^9} + 3\,Br + H.$$

Lässt man Natrium auf Bromessigäther in der Hitze einwirken, so entsteht eine schmierige braune Masse, die sich an der Luft unter Schwärzung zersetzt. Im Vacuum destillirt, giebt dieselbe einen Aether, der unter gewöhn-

lichem Druck nicht destillirt werden kann, im leeren Raume dagegen etwas über 200⁰ ohne Zersetzung übergeht. Dieser Aether besitzt sehr viel Aehnlichkeit mit dem Aconitsäureäther und zeigt auch dieselbe Zusammensetzung; er ist indessen ein Gemisch der Aetherarten zweier neuer Säuren, der Aceconitsäure und der Citracetsäure. Zur Trennung derselben muss man ihre Barytsalze darstellen. Der rohe Aether löst sich leicht in Barytwasser und giebt beim Eindampfen ein schwer lösliches Salz, den aceconitsauren Baryt, und ein leichtlösliches Salz, den citracetsauren Baryt.

Die Aceconitsäure zeigt die Zusammensetzung $C^{12}H^{8}O^{12}$ und ist eine dreibasische Säure. Mit Bleizucker und salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt sie einen weissen Niederschlag, mit salpetersaurem Silberoxyd einen körnigen, und zeigt mit Kalkwasser erhitzt dieselbe Erscheinung wie die Citronensäure, indem sich die Lösung beim Erwärmen trübt und beim Erhalten wieder klärt. Die freie Aceconitsäure krystallisirt in warzenförmig vereinigten Nadeln wie die Aconitsäure, aber leichter wie diese und ist ebenfalls in Aether leicht löslich. Beim Erhitzen schmilzt sie, verbrennt mit Hinterlassung von wenig Kohle und giebt im Röhrchen erwärmt kein krystallisirendes Sublimat wie das von Dessaignes beobachtete Reductionsproduct der Aconitsäure.

Die Citracetsäure scheint nicht zu krystallisiren und bietet der Untersuchung einige Schwierigkeiten dar, so dass die Formel noch nicht mit Bestimmtheit hat festgestellt werden können. Indessen kann dieselbe von der Aceconitsäure wohl nicht viel abweichen, da die gemischten Aether fast genau die Zusammensetzung des Aceconitäthers zeigten. Sie ist eine dreibasische Säure, indessen scheint das dritte Atom Metalloxyd nur schwach gebunden zu sein, da das dreibasische Salz stark alkalisch reagirt. Die Silberoxyd- und Bleioxydsalze sind amorphe Niederschläge, welche sich in Wasser lösen; ersteres schwärzt sich sehr schnell am Lichte.

Die Formel der Aceconitsäure kann folgendermassen geschrieben werden: $3\,HO, C^{6}H^{5}, C^{6}O^{6}, O^{3}$, indessen muss man dabei berücksichtigen, dass der Entstehung nach der Kohlenwasserstoff $C^{6}H^{5}$ der Grund des Zusammenhanges der drei Kohlenoxyde ist. Ferner ergiebt sich aus der Bildung dieser Säure, dass die Kohlenoxyde mit dem Reste in derselben Weise verbunden sind, wie dies in der Essigsäure der Fall ist. Da nun zum vollständigen

Verständniss einer mehrbasischen Säure es nur erforderlich ist, die Natur des Restes und die Art und Weise zu kennen, wie die Carboxyle mit demselben verbunden sind, so bleibt bei der Aceconitsäure nur die Natur des Kohlenwasserstoffs C^6H^5 aufzuklären. Wenn derselbe mit dem Allyl identisch ist, so dürfte die Aceconitsäure mit der Carballylsäure übereinstimmen, welche Simpson aus dem Allyltricyanid erhalten, aber noch nicht näher beschrieben hat. Die Beziehungen der besprochenen Säuren zu der Citronensäuregruppe bleiben noch aufzuklären. (*Ber. der Königl. Preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin.*)

B.

Muconsäure.

Durch Erhitzen der Schleimsäure mit Fünffach-Chlorphosphor und Behandlung des Products mit Wasser entsteht eine chlorhaltige Säure von der Zusammensetzung 2 HO, $C^{12}H^2Cl^2O^6$. Lässt man auf diese Säure nascirenden Wasserstoff einwirken, so bildet sich, wie F. Bode gefunden hat, eine neue Säure, die Muconsäure, von der Zusammensetzung 2 HO, $C^{12}H^6O^6$.

Die Muconsäure ist eine zweibasische Säure, krystallisirt aus heissem Wasser, worin sie leicht löslich ist, in blendend weissen, zolllangen, häufig sternförmig gruppirten Säulen von seltener Schönheit, schmilzt bei 195⁰, erstarrt bei 185⁰ und liefert meist leicht lösliche, amorphe, oder undeutlich krystallisirende Salze. (*Annal. der Chem. u. Pharm. CXXXII. 95—102.*) *B.*

Ueber einige Derivate der Brenzschleimsäure.

Die Brenzschleimsäure gehört nach F. Beilstein und H. Schmelz einer besonderen Reihe an, die zwischen der der aromatischen und der fetten Säuren steht; obgleich sie 6 Aeq. Sauerstoff enthält, ist sie doch einbasisch und einatomig; sie ist isomer mit der Brenzmekonsäure. Durch Versuche von Schulze und Schwanert, so wie durch Ulmer ist die Vermuthung Gerhardt's, dass das Furfurol der Aldehyd dieser Säure sei, bestätigt worden.

H. Schmelz liess, um den Alkohol der Brenzschleimsäure genauer zu untersuchen, Natriumamalgam auf Furfurol einwirken und erhielt einen öligen Körper, der nicht ohne Zersetzung flüchtig war. Mit Brom ent-

wickelt eine wässerige Brenzschleimsäurelösung Kohlensäure und es scheidet sich ein Oel aus, welches bei längerem Digeriren wieder verschwindet. Die Flüssigkeit liefert nach dem Eindampfen glänzende, farblose Krystallblätter von Mucobromsäure $C^8H^2Br^2O^6$.

$$C^{10}H^4O^6 + 4\,HO + 8\,Br = C^8H^2Br^2O^6 + C^2O^4 + 6\,HBr.$$

Die Mucobromsäure ist eine schwache Säure, welche durch Einwirkung von Basen zersetzt wird. Chlor wirkt auf Brenzschleimsäure ganz ähnlich; sie giebt Mucochlorsäure, $C^8H^2Cl^2O^6$. Die Formel der Mucobromsäure steht mit der der Mellithsäure in der Beziehung, dass es möglich erscheint, durch Vertauschung von Brom gegen Sauerstoff jene in diese umzuwandeln. Kocht man die Mucobromsäure mit Baryt, so bildet sich kohlensaurer Baryt und es entsteht an der Luft entzündliches Bromacetylen, während in der Flüssigkeit zugleich eine neue Säure, die Cumonsäure, $C^8H^2O^6$, gefunden wird.

Die Cumonsäure ist homolog mit der Brenzschleimsäure, jedoch zweibasisch. Folgende Salze der Brenzschleimsäure sind von Schmelz studirt worden:

Das Kalisalz $KO, C^{10}H^3O^5$, durch Fällen der alkoholischen Lösung desselben mit Aether in glänzenden Schuppen erhalten. — Natronsalz, $NaO, C^{10}H^3O^5$, weisse Krystallschuppen wie das Kalisalz erhalten. — Kalksalz, $CaO, C^{10}H^3O^5$, nach dem Trocknen über Schwefelsäure blendend weisses, krystallinisches Pulver. — Kupfersalz, $CuO, C^{10}H^3O^5 + 2\,HO$, nach dem Trocknen über Schwefelsäure kleine grüne Krystalle. — Bleisalz, $PbO, C^{10}H^3O^5 + HO$, weisse harte Krystalle, in kaltem Wasser weniger löslich, leichter in heissem. (*Ztschr. f. analyt. Chemie. Febr. 1865.*) *B.*

Ueber das Gerbmehl.

Th. Hartig hat seine Untersuchungen über den Träger des Gerbstoffs, das Gerbmehl, weiter verfolgt und dazu die wichtigste aller Gerbstoffpflanzen, die Eiche erwählt. Die Resultate seiner Untersuchungen sind folgende:

Die Triebe der Eiche enthalten in allen Theilen des Holzes und des Markes körniges, in Bast und Rinde hingegen amorphes Gerbmehl. Im Marke durchziehen die Gerbmehlzellen in anastomosirenden Complexen das Stärkemehl führende Zellgewebe. In Grösse, Form und Bil-

dung ist das Gerbmehl der Nachbarzellen nicht zu unterscheiden, wie letzteres ist es componirt.

Im Holze führen nur die Markstrahlzellen Gerbmehl, die Zellfasern enthalten stets Stärkemehl, auch wenn sie den Markstrahlen unmittelbar anliegen. Im Baste sind Markstrahlzellen, die Sieb-Zellfasern und die jungen Bastbündelfasern Träger amorphen Gerbmehls, das sich bei Beginn des Zuwachses auch in den innersten Siebfasern findet.

Wie im Marke, so sind es auch in der grünen Rinde besondere, netzförmig-verzweigte Zellencomplexe, in denen das amorphe Gerbmehl lagert, von da in das Collenchym, in die Korkzellen und selbst in die Oberhautzellen eingehend.

Hartig's Vermuthung, dass das Gerbmehl ursprünglich Stärkemehl oder Grünmehl sei, hat sich nicht bestätigt. In den jüngsten, eben ausbrechenden Trieben lassen sich diejenigen Zellen, welche später Gerbmehl führen, als solche schon erkennen durch die Reaction ihres Inhaltes auf Eisensalze.

Trotz der oft überraschenden Aehnlichkeit des Gerbmehls in Form, Grösse, Bildung und Färbung mit Stärkemehl oder Grünmehl, stellt sich dasselbe also auch in genetischer Hinsicht gleichberechtigt neben Wandungs-, Grün-, Stärke- und Klebermehl und gehört wie diese in die Gruppe der fixirten, organisirten Reservestoffe.

Das Gerbmehl ist nicht allein der Träger des Gerbstoffs, sondern auch vieler anderer Pflanzenstoffe, besonders aus der Gruppe der Farbstoffe, der Alkyle und der Alkaloide. (*Bot. Ztg. 1865. 30.*) *B.*

Bestimmung der gerbstoffhaltigen Bestandtheile.

Die organischen Substanzen verhalten sich nach Millon beim Erhitzen ihrer Lösung mit Jodsäure verschieden und lassen sich dem entsprechend in 3 Classen theilen. Die erste Classe umfasst diejenigen Stoffe, deren Oxydation durch Jodsäure vollkommen durch die Gegenwart einer kleinen Menge von Blausäure verhindert wird. Hierher gehören die Oxal-, Ameisen-, Wein-, Mecon-, Citronen- und Milchsäure, die Stärke, das Dextrin, die Zuckerarten, das Salicin, das Gummi, das Bittermandelöl; nach Commaille auch noch die Cellulose, das Strychnin, das Brucin, das Veratin und das Amygdalin. Zur zweiten Classe gehören diejenigen Substanzen, welche unter

gleichen Umständen von der Jodsäure angegriffen werden, nämlich die Proteïnstoffe, das Aceton, die Gallussäure, die Gerbsäure, das Kreosot und das Morphin. Die Zerstörung der Proteïnstoffe geht sehr langsam und namentlich nur unter Einwirkung des Lichts von Statten. Die dritte Classe umfasst alle diejenigen Substanzen, welche in keinem Falle von Jodsäure angegriffen werden. Dies sind: die Essig-, die Butter- und die Camphersäure, der Harnstoff, der Leim und nach Commaille die Valeriansäure, das Chinin, das Cinchonin, das Coffeïn, das Codeïn, das Narkotin und das Asparagin.

Hiernach ist es klar, dass wenn man einen Körper, welchen die Jodsäure bei Gegenwart von Blausäure reduciren kann, und hierher gehören die gerbstoffhaltigen Substanzen, mit diesen beiden Säuren in Berührung bringt, es wenig ausmacht, welche inactive Substanz ausserdem noch daneben vorhanden ist. Die Ausführung eines solchen Versuchs würde etwa folgende sein: Man nimmt ein bekanntes Volum einer titrirten Lösung von Jodsäure, doch so, dass diese im Ueberschusse vorhanden ist, und lässt 1/4 Stunde lang mit der fraglichen Lösung sieden. Hierbei wird alles Jod abgeschieden. Man entfärbt die erkaltete und gemessene Flüssigkeit mit Thierkohle und bestimmt die noch vorhandene Jodsäure. Commaille führt diese Bestimmung auf vierfach verschiedene Weise aus: erstens als Jodsilber, indem er die Jodsäure durch schwefelige Säure reducirt, zweitens als jodsaures Silberoxyd, drittens mit einer titrirten schwefelsauren Indigolösung, viertens mit einer titrirten Jodkaliumlösung. In allen Fällen wurden übereinstimmende Resultate erzielt.

Um diejenige Menge Jodsäure kennen zu lernen, welche einer Gewichtseinheit von Gerbsäure oder Gallussäure entspricht, stellte Commaille besondere Versuche an. Es ergab sich, dass 1 Grm. Gallussäure 2,366 Grm. Jodsäure zerstört. Diese Resultate wurden durch Bestimmung der Jodsäure in Form vom Silberjodat erhalten. Die übrigen Bestimmungsmethoden gaben nur wenig abweichende Resultate und im Mittel ergab sich:

für Gallussäure	für Gerbsäure
2,373	2,324.

Auf diese Weise wurde der Gerbstoffgehalt folgender Pflanzensubstanzen bestimmt:

Grüne Galläpfel .... (Bestimmung mit Silberjodat)	76,14
Andere Sorte	81,88
„ „	80,56

Grüne Galläpfel, durchbohrt		79,28
Andere Sorte	Jodkalium	83,48
Gallussäure in den grünen Galläpfeln		2,30
Johannisbrod, reif und trocken	(Silberjodat)	2,93
Andere Sorte		4,65
Blätter der Bärentraube, trocken	Jodkalium	10,54
Andere Sorte, trocken	Jodat	8,66
„ „ „	Indigo	8,50
Sumachblätter „	Jodat	61,12
Rinde von *Rhus pentaphyllum*		34,24
„ „ „ „	Indigo	33,00
Gelbe Chinarinde	Jodat	14,20
Jujubenholz, ohne Rinde		24,62
Campecheholz		25,58
Grüner Kaffee	Jod	5,17
Catechu	Indigo	55,04
„	Jod	54,40
Vin du midi, gewöhnliche Sorte	pr. Liter	1,96

(*Compt. rend. T. 59. — Chem. Centrbl. 1865. 26.*)

B.

Ueber den Gerbstoff von Aesculus Hippocastanum.

Nach Fr. Rochleder findet sich in den verschiedensten Theilen der Rosskastanie, wenn auch in manchen nur in gewissen Entwickelungsepochen, ein Gerbstoff vor, der sich vorzüglich durch sein Verhalten gegen starke Mineralsäuren in der Wärme von allen ihn begleitenden Stoffen unterscheidet. Er erleidet durch diese Säuren keine Spaltung in mehre Producte, sondern es treten Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser aus und es scheidet sich ein sehr schön rothgefärbtes, in der Flüssigkeit, worin es entstanden ist, nur äusserst wenig lösliches Product ab. Es enthält, wie der Gerbstoff selbst, Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältnisse wie im Wasser. Rochleder will später die zahlreichen Analysen mittheilen, die mit dem Gerbstoff, dem rothen Umwandlungsproduct, einem durch Reduction daraus gebildeten farblosen Körper, den Verbindungen des rothen Körpers mit Aether etc. angestellt wurden. Durch schmelzendes Alkali findet eine Spaltung statt und scheint das eine Spaltungsproduct Phloroglycin zu sein.

Die procentische Zusammensetzung des erwähnten rothen Körpers ist ganz gleich derjenigen, welche Willigk für das rothe Zersetzungsproduct der Leditann-

säure fand, das aus dieser durch Einwirkung von HCl oder SO^3 in der Wärme entsteht und Ledixanthin genannt wurde, da es oft mit orangerother, statt rein rother Farbe erhalten wurde. Rochleder hat 1864 die Untersuchung des *Ledum palustre* wieder aufgenommen und seine Vermuthung bestätigt gefunden, dass die Leditannsäure, so wie sie von ihm, von Willigk und R. Schwarz früher dargestellt wurde, nicht vollkommen rein war, obwohl diese Verunreinigung in sehr geringer Menge vorhanden war und auf die Analyse keinen merklichen Einfluss äussern konnte. Das Bleisalz der reinen Leditannsäure ist äusserst blass rehfarben; die gelbe Farbe war bedingt durch die Beimengung einer kleinen Menge eines gelben krystallisirten Körpers, der eines der so häufigen Quercetate zu sein scheint. (Quercetate = Substanzen, welche durch Fermente oder Säuren in Quercetin und eine Zuckerart gespalten werden, in denen also das Quercetin die Rolle der Essigsäure in dem Essigäther spielt.)

Da Rochleder auch das rothe Product, welches aus dem Gerbstoff der Blätter von *Epacris* durch Einwirkung von Mineralsäuren in der Wärme entsteht, identisch fand mit dem aus dem Gerbstoff der Rosskastanie, so untersuchte er auch nochmals die Gerbstoffe aus *Calluna vulgaris* und *Rhododendron ferrugineum.*

Der Gerbstoff, den Kawalier in *Pinus sylvestris* und *Thuja occidentalis* fand und Pinitannsäure nannte, zeigt in seinen Reactionen grosse Aehnlichkeit mit der Leditannsäure. Das rothe Product, welches aus Pinitannsäure durch Einwirkung von Mineralsäuren in der Wärme entsteht, enthält bei grosser Aehnlichkeit in Eigenschaften und Reactionen den Wasserstoff und Sauerstoff ebenfalls im Verhältnisse wie im Wasser, wie der Körper aus Leditannsäure. Es musste nun auch die Untersuchung der Pinusarten wieder aufgenommen werden. In den Kiefernadeln ist Ende Winters keine Pinitannsäure enthalten, wohl aber ein amorpher gelber Körper, der die Pinitannsäure verunreinigt haben musste.

Der Gerbstoff der Wurzelrinde des Apfelbaums wurde ebenfalls untersucht, da er gegen Säuren sich ähnlich verhält, wie die genannten Gerbstoffe; es handelte sich hier auch um die Feststellung seiner Beziehungen zum Phloridzin, das, wie Hlasiwetz zeigte, eine Phloroglycinverbindung enthält.

Die rothe Substanz, welche Hlasiwetz neben einem Süssstoffe durch Behandlung des Gerbstoffs einer fal-

schen Chinarinde mit Säuren in der Wärme erhielt, ist ihrer Zusammensetzung nach homolog mit dem rothen Körper aus dem Gerbstoff von *Aesculus Hippocastanum*. Dies veranlasste Rochleder, auch die Chinagerbsäure in Arbeit zu nehmen, die, wie schon Berzelius fand, mit HCl erhitzt einen schönen rothen Körper liefert.

Das merkwürdige Verhalten der Gerbstoffe gegen Ammoniumsulfhydrat veranlasste ebenfalls die Wiederholung mancher Versuche.

Durch diese Nebenarbeiten verzögerte sich noch die Publication von Rochleder's Arbeit über die Bestandtheile der Rosskastanienrinde. (*Wiener Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wiss. Math.-naturw. Cl. L. Bd. II. Hft. II. Abth. S. 265—267.*) *H. Ludwig.*

Arbutin in Pyrola umbellata.

Das Arbutin, den bisher nur in der Bärentraube, *Arbutus uva ursi*, aufgefundenen eigenthümlichen Körper, haben C. Zwenger und C. Himmelmann jetzt auch aus den Blättern von *Pyrola umbellata* dargestellt.

Die zerschnittenen Blätter werden wiederholt mit Wasser ausgekocht, die abgegossene Lösung wird durch Abdampfung concentrirt und die Flüssigkeit erst durch neutrales und nach dem Filtriren durch basisch-essigsaures Bleioxyd gefällt. Das Filtrat von dem durch basisch-essigsaures Bleioxyd hervorgerufenen Niederschlag befreit man mittelst Schwefelwasserstoff vom Blei, dampft auf dem Wasserbade ein, schüttelt die eingedampfte Masse mit einem Gemenge von 8 Th. Aether und 1 Th. Weingeist, um eine die Krystallisation hindernde, syrupartige Substanz zu entfernen, und bringt dann die ätherische Lösung zur Krystallisation. Die gewonnenen Arbutin-Krystalle werden durch Pressen zwischen Papier und durch Umkrystallisiren aus Wasser unter Zusatz von Kohle gereinigt.

Die Ausbeute von Arbutin aus dem Wintergrün (*Pyrola umbellata*) ist so bedeutend, dass sich diese Pflanze zur Gewinnung des Arbutins recht vortheilhaft benutzen lässt. (*Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXIX. 203—209.*) *G.*

Ueber den Giftstoff der Coriaria myrtifolia.

Die Blätter dieses zu den Simarubeen gehörenden, im südlichen Europa einheimischen kleinen Strauchs verdienen darum die besondere Aufmerksamkeit des Apothekers, weil sie schon zur Verfälschung der Sennesblätter

verwendet worden sind und sehr giftig wirken. An ihrer Dreinervigkeit und lederartigen Beschaffenheit lassen sie sich indessen leicht von den Sennesblättern unterscheiden. Peschier und Morin haben schon eine Untersuchung dieser Blätter ausgeführt, aber es ist ihnen nicht gelungen, den Giftstoff der Blätter rein und krystallisirt darzustellen.

Riban (*Bull. de la Soc. chim. de Paris. 1864*) hat nun in neuester Zeit denselben rein und krystallisirt dargestellt und da er ihn als eigenthümlich erkannte, so gab er ihm den Namen Coriarimyrtin.

Zur Darstellung des Coriarimyrtins fällt man den Saft oder Aufguss der Blätter mit Bleiessig, filtrirt, befreit das Filtrat von dem überschüssigen Bleie durch Schwefelwasserstoff, verdampft zum Syrup, schüttelt diesen wiederholt mit Aether, und lässt letztern verdunsten, worauf das Coriarimyrtin herauskrystallisirt. Durch Umkrystallisation wird es vollständig rein. —

Das reine Coriarimyrtin bildet weisse, geruchlose, sehr bitter schmeckende Krystalle, welche in das monoklinische System zu gehören scheinen, löst sich sehr schwer in heissem und kalten Wasser, sehr leicht in heissem Alkohol, auch gut in Aether, Chloroform, Benzol, lenkt den polarisirten Lichtstrahl um 24^0 nach Rechts, schmilzt bei 220^0 zu einer farblosen Flüssigkeit, bei längerem Verweilen in dieser Temperatur nimmt es eine bräunliche Farbe an, erstarrt wieder krystallinisch, reagirt ganz neutral, sättigt die Säuren nicht und enthält keinen Stickstoff.

Durch Digestion mit verdünnten Mineralsäuren spaltet es sich in Zucker und in ein in schmutzig weissen Flocken sich ausscheidendes Harz, welches Riban mit „Coriamyretin“ bezeichnet. Das Coriarimyrtin gehört mithin zu den Glykosiden. Durch Synaptas (Emulsin) erleidet es jedoch keine Veränderung.

Zwei Elementaranalysen ergaben folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	63,69	63,90
Wasserstoff.....	6,56	6,49
Sauerstoff	29,75	29,61
	100,00	100,00.

Nach den von Riban an Thieren angestellten Versuchen verdankt der myrtenblätterige Gerbestrauch seine Giftigkeit jenem eigenthümlichen Glykoside. Das Coriari-

myrtin wirkt sehr giftig auf Thiere aus den verschiedensten Classen, so wie auf zweiflügelige Insekten. (*Wittst. Vierteljahrsschr. Bd. 14. 1.*) *B.*

Ueber die gelben Farbstoffe aus Parmelia parietina und Cetraria vulpina (Norwegen) oder Evernia vulpina (Alpen).

Bolley hat verschiedene vergleichende Versuche angestellt, um sich zu überzeugen, ob der gelbe Farbstoff, welchen Stein aus der ein Jahr gelagerten gelben Wandflechte, *Parmelia parietina*, dargestellt und Chrysopikrin genannt hatte, welches in seiner Zusammensetzung der Chrysophansäure zwar sehr ähnlich sei, aber doch sehr verschiedene Eigenschaften habe, vielleicht in viel näherer Beziehung zu der von Möller und Strecker beschriebenen, in *Cetraria vulpina* gefundenen Vulpinsäure stehe, als zu der Chrysophansäure. Auch wurde von demselben der gelbe Farbstoff der *Evernia vulpina* (*Syn. Cetraria vulpina*), die in den Alpen sich so reichlich an Arven findet, in Untersuchung genommen, zu welchem Zwecke von Kinkelin Quantitäten dieses Farbstoffs dargestellt wurden, welcher in seinen Eigenschaften fast ganz mit den von Strecker und Möller für die Vulpinsäure angegebenen übereinstimmte.

Die Beobachtungen, welche Letztere an der in Norwegen gesammelten Flechte gemacht haben, werden in allen wesentlichen Puncten durch die an dem alpinischen Vorkommen dieser Pflanze gemachten bestätigt. Born hatte bei sehr langsamem Verdunsten einer weingeistigen Lösung von diesem gelben Farbstoffe Krystalle erhalten, die mehrere Linien lang und breit waren und das Aussehen von rhombischen Octaëdern hatten, jenen von Schwefel aus Schwefelkohlenstoff gleichend. Diese Krystalle gehören aber nach Bolley dem klinorhombischen Systeme an, es sind nicht Octaëder, nur je vier und vier Flächen derselben sind unter sich gleich.

Um nun die Frage zu entscheiden, ob Stein's Chrysopikrin und die Vulpinsäure identisch seien, hat Bolley nachstehende vergleichende Versuche ausgeführt.

Stein hebt folgende Reactionen und Eigenschaften seines Chrysopikrins hervor:

1) Von 80proc. Alkohol sollen 376 Theile bei gewöhnlicher Temperatur und 200 beim Kochen zur Lö-

sung gebraucht werden. Die Vulpinsäure aus *Evernia vulpina* erfordert 588 Theile Alkohol von 90 Proc.

2) Bitterer Geschmack. Ebenfalls bei Vulpinsäure der Fall.

3) Schmelzen bei 105°, ganz flüssig bei 140°. Vulpinsäure schmilzt bei 100° bis 110° C.

4) Bei höherer Temperatur sublimirbar; ebenso die Vulpinsäure.

5) Löslich in Schwefelkohlenstoff, was die Vulpinsäure aus der *Evernia vulpina* auch ist.

6) Wässerige Alkalien lösen Chrysopikrin mit goldgelber Farbe, die an der Luft keine Veränderung erleidet, ganz so bei Vulpinsäure.

Stein führt ferner folgende Reactionen an, die Bolley mit Vulpinsäure aus der *Evernia vulpina* wiederholte.

7) Die weingeistige Lösung giebt mit Bleizucker keinen, mit Bleiessig einen gelben Niederschlag; ganz so Vulpinsäure.

8) Eisenchlorid färbt die Chrysopikrinlösung tiefer gelb; auch die Vulpinsäure.

9) Alkalische Kupferlösung, keine Kupferreduction bei beiden.

10) Schwefelsäurehydrat löst das Chrysopikrin mit tiefrother Farbe. Die Vulpinsäure wird beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure hochroth, die Lösung ist aber braunroth und wird durch Wasserzusatz blassgelb.

11) Mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung wird das Chrysopikrin allmälig entfärbt und aus der Lösung lässt sich ein grünlich-gelber Körper fällen, dessen weingeistige Lösung Eisenchlorid blau färbt und Brechweinstein, so wie Leimlösung trübt. Der aus der gleichen Behandlung der Vulpinsäure hervorgehende Körper ist ebenfalls grünlich-gelb und nicht mehr Vulpinsäure, da er Eisenchlorid grün färbt.

12) Durch Kochen mit Chlorkalklösung bildet sich aus Chrysopikrin einerseits ein vorherrschend nach Bittermandeln riechendes Oel, ausserdem ein schön rothgefärbtes amorphes Harz. Beides bildet sich auch aus Vulpinsäure. Der rothe Körper soll sich nach Stein in Alhohol und Aether leicht lösen, Kinkelin fand jedoch, dass er in beiden schwer löslich sei. Stein erhielt von 5 Gran Chrysopikrin 0,5 Gran dieses Körpers, Kinkelin 10,2 Proc., was ganz gut stimmt.

Widersprüche finden sich im Obigen nicht; im Gegen-

theil treffen mehrere sehr bezeichnende Reactionen mit der wünschenswerthesten Genauigkeit mit ganz kleinen Abweichungen ein, weshalb Bolley auch nicht den geringsten Anstand nimmt, das Chrysopikrin von Stein für Vulpinsäure zu erklären, womit zugleich erwiesen wäre, dass diese Säure eine allgemeinere Verbreitung in gelben Flechtenarten hat, als bis jetzt angenommen werden durfte.

Die Versuche, diese gelbe, reichlich in den Arvenbeständen der Walliser und Bündtner Alpen zu findenden Flechte für die Zwecke des Färbers nutzbar zu machen, haben, da die Niederschläge wenig gesättigte und in den Nüancen sehr gewöhnliche Farben geben und der Umstand, dass der Farbstoff in Wasser fast unlöslich ist, keinen entsprechenden Erfolg gezeigt. (*Buchn. n. Repert. f. Pharm. Bd. 14. 1.*) *B.*

Everniin.

So nennt Fr. Stüde eine neue in der *Evernia Prunastri* aufgefundene glykogene Substanz. Die Darstellung dieses Körpers beruht auf seiner Löslichkeit in Kali- oder Natronlauge, mit welcher man die Flechte bei gewöhnlicher Temperatur so lange in Berührung lässt, bis die Flüssigkeit dunkelgrün geworden ist. Durch Zusatz von Alkohol zu dem Filtrat fällt dann das Everniin in Form von bräunlichen Flocken nieder, die man durch wiederholtes Auflösen in Wasser, durch Kochen mit Thierkohle und Behandeln mit Alkohol oder Aether von dem Farbstoffe reinigen kann.

Im reinen Zustande bildet das Everniin ein gelblichweisses Pulver, welches unter dem Mikroskop amorph erscheint; es ist geschmack- und geruchlos, quillt im kalten Wasser auf und löst sich sehr leicht in demselben beim Erwärmen. Eben so löst es sich leicht in Kali- und Natronlauge, so wie in verdünnten Säuren, ist dagegen unlöslich in Alkohol und Aether. Aus der wässerigen, alkalischen und sauren Lösung wird es durch Alkohol und Aether, aus der wässerigen durch neutrales essigsaures Bleioxyd und Ammoniak gefällt. Merkwürdig ist seine Eigenschaft, Schwefelblei und schwefelsaures Bleioxyd in Lösung zu halten; ersteres wird auf Zusatz von Kalilauge wieder ausgeschieden. Die Zusammensetzung des Everniins entspricht der Formel $C^{12}H^{14}O^{14}$. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXXI. 241—244.*) *G.*

Ueber die spontane Entfärbung der Lackmustinctur.

Nach S. Meunier entfärbt sich die reine oder mit Säuren versetzte Lackmustinctur nach einiger Zeit, wenn sie in engen, an einem Ende verschlossenen Glasröhren aufbewahrt wird, und beginnt die Entfärbung immer in dem von der Berührung mit der Luft entferntesten Theile der Lösung. Durch Zusatz von etwas Salzsäure wird sie beschleunigt, durch Alkohol und Sublimat verzögert. Diese Entfärbung schreibt Meunier einer Reduction des Farbstoffes zu, dadurch hervorgerufen, dass die vorhandenen mikroskopischen pflanzlichen Organismen ihrer Umgebung den Sauerstoff entziehen, weshalb die oben genannten Substanzen durch ihre antiseptische Eigenschaft hemmend auf die Entfärbung wirken. Durch Zusatz von einer kleinen Menge Chlor wurde in Folge des sich entwickelnden Sauerstoffs die Umsetzung verlangsamt, durch Zink und Schwefelsäure dagegen konnte der Verf. die Flüssigkeit sehr schnell entfärben. Durch Schütteln mit Luft wurde die ursprüngliche violette oder rothe Farbe wieder hergestellt. (*Compt. rend. T. 59. p. 591. — Polyt. Centralbl. 1865. Lief. 8. S. 556.*) *Bkb.*

Chrysinsäure *).

J. Piccard fand dieses Chromogen in den Blattknospen von *Populus monilifera*, *P. nigra* und *P. pyramidalis.* Um dasselbe darzustellen, erschöpft man die Knospen mit Weingeist und mischt mit basisch essigsaurem Bleioxyd. Hierdurch wird eine voluminöse Masse eines gelblichen Harzes niedergeschlagen, während die Chrysinsäure durch die grosse Menge frei werdender Essigsäure in Lösung bleibt. Zur vollkommenen Entfernung der harzigen Materie muss man das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreien, das Filtrat eindampfen, mit Wasser das Salicin und die Essigsäure auswachen, wieder lösen und abermals mit Bleiessig versetzen. Jetzt erhält man, nachdem wie oben das Blei entfernt ist, beim Stehen des Filtrats ein weisses Pulver, das durch wiederholte Krystallisation gereinigt wird. Man erhält hierbei weisse, zerbrechliche Krystalltafeln, die sich sehr leicht in kochendem Alkohol lösen. Durch Alkalien und durch concentrirte Schwefelsäure werden dieselben mit schön goldgelber Farbe gelöst. Ihre Zusammensetzung ist $C^{22}H^{8}O^{6}$. (*Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 93. S. 369.*) *B.*

---

*) „Wir haben schon hinreichend viele Namen, welche sich mit Chryso anfangen.“ So äussert sich Berzelius im XXV. Jahresb. S. 678 im Jahre 1846. H. Ludwig.

Gewinnung von Morin und Moringerbsäure (= Maclurin);
nach Hlasiwetz und Pfaundler.

Das geraspelte Gelbholz (von *Maclura tinctoria*) wird 2 bis 3 Mal mit Wasser ausgekocht, die abgeseihte Flüssigkeit auf die Hälfte des Gewichts des angewandten Holzes eingedampft und mehre Tage stehen gelassen. Man findet dann eine ziemliche Menge eines krystallinischen gelben Absatzes, der aus Morin, Morinkalk und Moringerbsäure besteht; aus den Mutterlaugen bildet sich nach längerem Stehen noch mehr desselben. Man sammelt ihn auf Leinen, spült ihn mit kaltem Wasser etwas ab, kocht ihn 2 Mal nach einander mit Wasser aus und filtrirt die Abkochungen siedend. Hierbei löst sich Moringerbsäure, während Morin und Morinkalk ungelöst bleiben. Dieses letztere Gemenge erhitzt man mit salzsäurehaltigem Wasser, um den Kalk auszuziehen, wäscht das Ungelöste mit Wasser gut aus, löst es in heissem Weingeist, filtrirt heiss und mischt das Filtrat sogleich mit $^2/_3$ seines Volumens heissem Wasser. In der Ruhe krystallisirt daraus das Morin in gelben Nadeln fast vollständig heraus; durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus schwachem Weingeist wird es gereinigt. Die Lösungen müssen durch CaO- und Fe^2O^3 freie Filter filtrirt werden. Zur Entfernung bräunlicher Zersetzungsproducte bewirkt man in der Morinlösung durch Bleizucker einen Niederschlag, zersetzt denselben in der erwärmten Flüssigkeit durch HS und filtrirt die nun noch strohgelbe Lösung des reinen Morins vom PbS ab. Fällt man diese Lösung dann mit Wasser, so erscheint der Morinniederschlag fast farblos.

Eigenschaften des Morins = $C^{24}H^8O^{10} + 3\,HO = C^{24}H^{10}O^{12} + HO$ (lufttrocken); $C^{24}H^8O^{10} + 2\,HO$ (bei 100° C. getrocknet); $C^{24}H^8O^{10} + HO$ (bei 120° bis 200° C.); $2\,(C^{24}H^8O^{10}) + HO$ (bei 250 bis 298° C. getrocknet). Das Morinanhydrid = $C^{24}H^8O^{10}$ sublimirt unzersetzt, obgleich schwierig nahe bei 300° C. in gelblichen Krystallen.

Das lufttrockene Morin bildet glänzende zu Büscheln verwachsene, 1 bis 3 Linien lange gelbe Nadeln. Es ist fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, weniger leicht löslich in Aether, unlöslich in C^2S^4, löslich in Essigsäure. Alkalien und alkalisch reagirende Salze wie phosphorsaures und borsaures Natron lösen es sehr schnell mit tiefgelber

Farbe; Säuren fällen daraus unverändertes Morin. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung tief olivengrün.

Eine ammoniakalische Lösung des Morins reducirt aus AgO, NO^5 schon in der Kälte metallisches Silber. Noch eine sehr verdünnte alkalische Morinlösung reducirt das Cu^2O^2 zu Cu^2O bei der Trommer'schen Probe. Das lufttrockene Morin verliert bei Temperaturen bis 298° C. erhalten höchstens 10 Proc. HO. Die Schwierigkeit das HO völlig und ohne die Substanz zu zersetzen auszutreiben, theilt das Morin mit dem Quercetin.

Morinkali = $KO, C^{24}H^9O^{11}$, gelbe leichte Nadeln.

Morinnatron = $NaO, C^{24}H^9O^{11}$, desgleichen.

Morinkalk = $CaO, C^{24}H^9O^{11}$, gelber Niederschlag durch CaCl in Morinkalilösung.

Morinbaryt = $BaO, C^{24}H^9O^{11}$.

Morinbleioxyd, gelber Niederschlag, den alkoholische Bleizuckerlösung in alkoholischer Morinlösung bewirkt, mit 44,3 bis 45,8 Proc. Bleioxydgehalt.

Morinzinkoxyd = $ZnO, C^{24}H^9O^{11}$, seideglänzende Nadeln, unlöslich in Wasser.

Morinammoniak = $2H^3N, C^{24}H^8O^{10}$, intensiv gelbe Verbindung.

Brommorin = $C^{24}H^7Br^3O^{12}$ nadelförmige Krystalle.

Löst man Morin in Wasser auf, dem man einige Tropfen Natronlauge zugesetzt hat und bringt Natriumamalgam hinzu, so bemerkt man indigblaue Färbung, darauf wird das Gemisch grün, dann gelbbraun, zuletzt strohgelb. Jetzt bewirkt Salzsäure keine Abscheidung von Morin mehr, denn dieses ist vollständig in Phloroglycin $C^{12}H^6O^6$ verwandelt, welches man der sauren Lösung durch Schütteln mittelst Aether entziehen kann. $C^{24}H^{10}O^{12} + 2H = 2C^{12}H^6O^6$.

Wirkt Natriumamalgam auf eine mit HCl angesäuerte Morinlösung, so nimmt die Flüssigkeit, die man fortwährend durch HCl sauer erhält, eine Purpurfarbe an, wird dann rothgelb, rein gelb, zuletzt gelblich und enthält dann ebenfalls Phloroglycin.

Unterbricht man aber die Einwirkung des Natriumamalgams, sobald die Purpurfarbe am intensivsten ist, indem man die Flüssigkeit vom Amalgam abgiesst, vom abgeschiedenen NaCl abfiltrirt und im Wasserbade concentrirt, so erhält man glänzend purpurrothe Prismen von Isomorin $C^{24}H^8O^{10} + 2HO$, deren alkoholische Lösung einen Dichroismus wie Uranglas zeigt (gelbe Farbe und grünen Reflex); mit Alkalien wird sie

grasgrün. Beim Erwärmen der alkalischen Lösung, bei längerem Stehen derselben wird sie durch Bildung von gewöhnlichem Morin wieder weingelb. Isomorin bildet sich auch bei Behandlung einer Lösung von Morin in erwärmter concentrirter HO, SO^3 und Behandlung der mit etwas Wasser verdünnten Lösung mit granulirtem Zink; das Endproduct dieser Reaction ist aber auch hier Phloroglycin.

Morin mit Kalihydrat geschmolzen liefert Phloroglycin und zuweilen eine kleine Menge von Oxalsäure, somit kein weiteres Zersetzungsproduct. Es sind bekanntlich vornehmlich Verbindungen von der Natur der Aldehyde, die sowohl mit H, als auch mit KO, HO identische Producte liefern können, z. B. Bittermandelöl, welches in beiden Fällen Benzalkohol liefert.

Unter den Producten der trockenen Destillation des Morins findet sich etwas Phloroglycin.

Maclurin (sogenannte Moringerbsäure).

Dasselbe befindet sich in der vom rohen Morin abfiltrirten Flüssigkeit. Man dampft sie etwas ein und erhält nach dem Erkalten einen Theil desselben in Krystallen, aus der davon abfiltrirten Mutterlauge fällt auf Zusatz von HCl eine neue Menge desselben. Man reinigt durch wiederholtes Umkrystallisiren aus salzsaurem Wasser (HCl zersetzt das Maclurin nicht). Nach Delffs entfärbt man die Krystalle durch Pressen zwischen Papier unmittelbar nach dem Anschiessen. Zuletzt erhält man farblose Krystalle. Auch durch Auflösen der Krystalle in heissem Wasser, Zusatz von etwas Essigsäure und Bleizucker, Einleiten von HS entfärbt das PbS die Lösung bis auf schwach gelbliche Färbung und man erhält eben solche Krystalle. Die Trennung des Maclurins von Morin beruht also auf der reichlichen Löslichkeit des Maclurins in heissem Wasser, worin sich Morin nur spurenweise löst.

Das Maclurin wird erst bei 130 bis 140° C. wasserfrei $= C^{26} H^{10} O^{12}$. Das bei 100° C. getrocknete enthält noch 2 HO bis 3 HO.

Behandelt man dasselbe mit concentrirter Lösung von Aetzkali in der Hitze, so zerfällt es in Phloroglycin und Protocatechusäure nach der Gleichung

$$C^{26}H^{10}O^{12} + 2\,HO = C^{12}H^6O^6 + C^{24}H^6O^8.$$

Das Maclurin kann also als protocatechusaures Phloroglycin = Phloroglycin - Protocatechusäure $C^{12}H^5O^5, C^{14}H^5O^7$ angesehen werden.

Der Name Moringerbsäure für diese Verbindung ist unpassend, da dieselbe keine Säure ist.

Kocht man eine nicht zu concentrirte Lösung von Maclurin mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, so liefert es Phloroglycin $C^{12}H^6O^6$ und Machromin = $C^{28}H^{10}O^{10}$. Letzteres entsteht dabei aus der Protocatechusäure nach der Gleichung

$$2\,C^{14}H^6O^8 + 4\,H = C^{28}H^{10}O^{10} + 6\,HO.$$

Das Machromin $C^{28}H^{10}O^{10} + 6\,HO$ bildet farblose flimmernde Kryställchen (feine Nädelchen), die sich an der Luft und im Lichte, so wie beim Trocknen in der Wärme rasch dunkelblau färben. Schwerlöslich selbst in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Eine wässerige kochend bereitete Lösung wird allmälig beim Stehen an der Luft tief veilchenblau und giebt auf HCl-Zusatz einen amorphen indigblauen Niederschlag.

Eisenchlorid giebt in einer sehr verdünnten weingeistigen Lösung des Machromins eine schön violettrothe, weiterhin königsblau werdende Färbung.

Trommer'sche Kupferoxydlösung wird durch Machromin beim Erwärmen reducirt.

Concentrirte HO, SO^3 löst das Mochromin mit orangerother, dann gelb, beim Erwärmen smaragdgrün werdender Farbe; diese bleibt auch beim Verdünnen, mit Alkali übersättigt, wird die Flüssigkeit violett. Die 6 HO entweichen bei 100 bis 130° C. Machromin wird durch Bleizucker gefällt.

Der aus Maclurin durch Eisenchlorid erzeugte dunkelindigblaue Körper löst sich leicht in Alkohol und wird daraus durch Wasser nicht gefällt.

Die angesäuerte Lösung wird durch Zn- oder Na-amalgam entfärbt und giebt dann an Aether wieder Machromin ab. Das Machrominblau hat die Formel $C^{28}H^8O^{10}$.

Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Maclurin in alkalischer Lösung entstehen Phloroglycin und ein amorpher in Wasser, Alkohol und Aether löslicher, durch Bleizucker fällbarer Körper = $C^{28}H^{12}O^{10}$, der mit Eisenchlorid eine grasgrüne Färbung giebt, die mit NaO, CO^2 roth wird; er giebt bei der trocknen Destillation Krystalle von Brenzcatechin.

$$2\,C^{14}H^6O^8 + 6\,H = C^{28}H^{12}O^{10} + 6\,HO.$$

Protocatechusäure = $C^{14}H^6O^8$. Die nächsten Reactionen für ihre Erkennung sind die eigenthümlich blaugrüne Färbung ihrer Lösung mit Eisenoxydsalzen, das

Rothwerden dieser Färbung auf Zusatz von NaO, CO^2 und die schön violette Färbung, welche die Säurelösung mit Eisenoxydsalzen giebt, wenn man sie zuvor mit BaO, CO^2 abgesättigt hat. (Diese Reaction theilt sie mit dem Brenzcatechin. Hlasiwetz.) (*Wien. Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wiss. Math.-phys. Cl. 50. Bd. 1. Heft. II. Abth. S. 6—57. Vergl. auch Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 127. S. 351 und Arch. d. Pharm. Bd. 113. S. 255.*) *H. Ludwig.*

Quercitrin.

Hlasiwetz und Pfaundler geben demselben die Formel $C^{66}H^{30}O^{34}$ (wasserfrei). Die Spaltung desselben in Quercetin = $C^{54}H^{18}O^{24}$ und in Isodulcit = $C^{12}H^{14}O^{12}$ wird ausgedrückt durch

$$C^{66}H^{30}O^{34} + 2\,HO = C^{54}H^{18}O^{24} + C^{12}H^{14}O^{12}.$$

Wasserhaltiges Quercitrin = $C^{66}H^{30}O^{34} + 2\,HO$ oder $+ 4\,HO$ oder $+ 6\,HO$.

Quercetin = $C^{54}H^{18}O^{24}$ kann durch die Formel repräsentirt werden

$$\underset{\text{Morin}}{C^{24}H^{8}O^{10}} + \underset{\text{Quercetinsäure}}{C^{30}H^{10}O^{14}} = \underset{\text{Quercetin}}{C^{54}H^{18}O^{24}}$$

Quercetinsäure = $C^{30}H^{10}O^{14}$ kann zerfallen in $C^{16}H^{6}O^{10}$ = Quercimerinsäure und in $C^{14}H^{6}O^{8}$ = Protocatechusäure.

Quercimerinsäure + 2 O = Protocatechusäure + $C^{2}O^{4}$.

Quercetin liefert mit Kalihydrat geschmolzen Phloroglycin = $C^{12}H^{6}O^{6}$. (*Wien. Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wissensch. II. Abth. S. 52. Vergl. Arch. d. Pharm. Bd. 113. S. 256.*) *H. Ludwig.*

Ueber Catechu, Catechin und Kino

hat H. Hlasiwetz Mittheilungen gemacht. Rohes Catechu sowohl wie auch das daraus dargestellte Catechin liefern, wenn man sie in dem Verhältnisse von 1 : 3 mit Kalihydrat schmilzt, Protocatechusäure = $C^{14}H^{6}O^{8}$ und Phloroglycin = $C^{12}H^{6}O^{6}$, wie J. Malin durch Versuche zeigte. Kraut und van Delden fanden schon die Protocatechusäure, aber nicht das Phloroglycin. Sie stellen für das Catechin die Formel $C^{24}H^{12}O^{10}$ auf und sagen: „Das Catechin enthält den Atomencomplex des Brenzcatechins zweimal oder, was wahrscheinlicher ist,

den Atomencomplex des Brenzcatechins und der Pyrogallussäure." Hat nun auch das Phloroglycin dieselbe empirische Formel wie die Pyrogallussäure, so erklärt die Catechinformel $C^{24}H^{12}O^{10}$ doch nicht ungezwungen den obigen Zersetzungsvorgang.

Hlasiwetz nimmt deshalb für das Catechin die Formel $C^{38}H^{18}O^{16}$ an, welche mit den Resultaten der Analysen des Catechins von Zwenger, Svanberg, Kraut und van Delden, Neubauer, Hager und Dellfs gut stimmt, wenn man annimmt, dass das von diesen Chemikern analysirte Catechin bei den verschiedenen Temperaturgraden, bei denen es getrocknet wurde, verschiedene Wassermengen verloren, resp. zurückgehalten habe. So berechnen sich ausser der Formel $C^{38}H^{18}O^{16}$ auch noch die Formeln $C^{38}H^{18}O^{16} + 1, 2, 3, 5, 6$ bis 7 HO; ja eine Formel $= C^{38}H^{17}O^{15}$ stimmt mit einzelnen Analysen.

An dieses wasserärmere Product schliesst sich seiner Zusammensetzung nach das Catechuretin $C^{38}H^{14}O^{12}$ an, welches als $C^{38}H^{18}O^{16} - 4\,HO$ betrachtet werden kann. Das Catechinbleioxyd bekommt die Formel $4\,(PbO, HO) + 2\,PbO, C^{38}H^{16}O^{14}$ und das Bromcatechuretin $C^{38}H^{8}Br^{6}O^{12}$. Das Schmelzen des Catechins mit Kalihydrat, welches unter Wasserstoffgas-Entwickelung verläuft, also ein Oxydationsvorgang ist, würde dann die Spaltung des Catechins in Protocatechusäure und Phloroglycin nach folgender Gleichung bewirken:

$$C^{38}H^{18}O^{16} + 4\,O = C^{14}H^{6}O^{8} + 2\,C^{12}H^{6}O^{6}.$$

Wie Hlasiwetz schon früher fand, liefern Quercetin und Maclurin (sogenannte Moringerbsäure) beim Schmelzen mit KO, HO ebenfalls Protocatechusäure und Phloroglycin.

Da man im Kino Catechin gefunden hat, so musste mit Wahrscheinlichkeit bei der Behandlung mit Kali auch Phloroglycin daraus entstehen. In der That ist dies nach Hlasiwetz der Fall und zwar giebt unter allen bisher als Phloroglycin liefernd bekannten Materialien das Kino die grösste Ausbeute an diesem Stoffe, nämlich 100 Grm. Kino gaben 12 Grm. Phloroglycin. (*Sitzungsber. der k. Akad. d. Wiss. zu Wien. Math.-naturw. Classe. L. Bd. V. Heft. II. Abth. S. 527—530.*) *H. Ludwig.*

Ueber den Farbstoff des Orleans.

Die Resultate der von J. Piccard im Jahre 1861 ausgeführten Untersuchung des Orleanfarbstoffes liefern den Nachweis, dass das Bixin von Kerndt kein reiner Körper ist, und geben ein Verfahren zur Reindarstellung dieses Farbestoffes. Das letztere wurde von Mylius zur Darstellung einer grösseren Menge des Materials eingeschlagen. Es ist folgendes: Behandeln von Cayenneorlean mit viel Wasser, bis die Flüssigkeit nur noch schwach gefärbt abläuft, Trocknen des Rückstandes, Kochen mit starkem Weingeist, Filtriren, Abdampfen des Filtrates. Digeriren des festen Rückstandes mit Aether, wodurch er in eine leichter lösliche und eine ziemlich schwer lösliche Substanz zerfällt.

Piccard hatte früher die erstere Substanz durch ziemlich beschwerliche Mittel von fettartigem und einem terpenthinartigen Harze gereinigt und den als rein anzunehmenden Farbstoff dargestellt. Es zeigte sich, dass dieser reine Farbstoff in Aether schwer löslich war, dass also die grössere Menge desselben in dem in Aether unlöslich gebliebenen Theile des alkoholischen Extractes geblieben sein werde und deshalb wurde dieser Theil weiter verarbeitet. Wurde derselbe mehrmal mit Aether ausgekocht, so hinterblieb ein zinnoberrother Körper, der bei 100° C. starr blieb. Der wiederholt mit heissem Aether behandelte Körper wurde in Weingeist gelöst und mit weingeistiger Bleizuckerlösung versetzt, der entstandene Lack von der tiefrothen Lösung durch Filtriren getrennt und ausgewaschen, letztere aufs Neue mit Bleizuckerlösung gemischt und ein zweiter Bleilack erzeugt.

Beide mit Weingeist gut gewaschene Lacke wurden in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff versetzt. Das Schwefelblei, auf das der Farbstoff niedergeschlagen war, wurde ausgewaschen, getrocknet und mit Weingeist ausgekocht. Die rothen Lösungen wurden mit Wasser versetzt, der entstandene rothe Niederschlag auf dem Filter gesammelt bei 100° längere Zeit getrocknet und der Analyse unterworfen.

Dieselbe ergab im Mittel C 60,420 H 6,025 O 33,355.

Der analysirte zinnoberrothe Körper blieb bei 145° C. ganz unverändert.

Er ist unkrystallinisch. Durch concentrirte Salpetersäure wird er zerstört und aus der Lösung fällt nach dem Auswaschen mit Wasser ein gelber flockiger Körper

nieder, der starken Moschusgeruch zeigt. Der Orleanfarbstoff verhält sich also in dieser Hinsicht dem Bernsteinöl ähnlich. Concentrirte Schwefelsäure zerstört den Farbstoff unter Kohlenabscheidung.

Heisser Weingeist ist das beste Lösungsmittel für denselben. Wasser löst fast gar nichts auf.

Wird der Name „Bixin" beibehalten, so haben wir in dieser Substanz einen rothen harzartigen Farbstoff. Diese sind bekanntlich nicht selten, Santalin, Drachenblut u. s. w. Die gefundene procentische Zusammensetzung lässt sich durch die Formel $C^{10} H^{6} O^{4}$ ausdrücken. (*Mitth. aus d. chem.-techn. Labor. des Schweiz. Polytechn. von Prof. Dr. Bolley.*) *B.*

Die Soga-Zoga- oder Couarinde als Farbmaterial.

Diese Rinde kommt wahrscheinlich von *Rizophora Candle.* die auf Java weit verbreitet ist und dort als Färbematerial sehr stark verwendet wird. Ihr Farbstoff gehört wahrscheinlich in die Reihe der Gerbstoffsäuren, am nächsten ist er vielleicht der Kinogerbsäure verwandt.

Betreffs der Reindarstellung gelang es jedoch Bolley nicht, zu einem befriedigenden Resultate zu kommen, weshalb vollkommene Klarheit über die chemische Natur nicht zu erreichen war. (*Journ. f. prakt. Chem. Bd. 93. S. 361.*) *B.*

Ueber Kamala.

Die Stammpflanze ist *Rottlera tinctoria Roxburgh*, eine Euphorbiacee, ein bis gegen 20 Fuss hoher Baum, heimisch in Vorderindien von Birma bis zum Indus und von Ceylon bis in die heissen Thäler des Himalaya, aber auch in Südarabien, der Somaliküste, in Abyssinien, auf den Philippinen, in China und in Nordost-Australien.

Die dreiköpfige Frucht der Euphorbiaceen ist bei manchen Arten nicht nackt, sondern oft mit Stacheln, Sternhaaren oder leicht abwischbaren Drüschen besetzt, was namentlich auch bei den *Rottlera*-Arten der Fall ist. Die meisten tragen nur grünliche oder grüne flockige Sternhaare, bisweilen mit kleinen Wärzchen; bei *Rottlera tinctoria*, aber auch bei der in Ost-Java und auf Sumatra vorkommenden *Rottlera affinis Hasskarl*, sind die Stern-

haare klein, wenig zahlreich und ganz zurücktretend gegen die zinnoberrothen Drüschen, welche die bei der erstgenannten Art kirschgrossen, bei der zweiten höchstens 0,080 m messenden Früchte dicht bedecken.

In Indien werden zur Zeit der Fruchtreife im Februar und März die Drüschen von *R. tinctoria* abgebürstet und als *Kamala* in den Handel gebracht. Die Kamala ist ein leichtes, lockeres, ungleichförmiges Pulver, dessen Hauptmasse aus durchsichtigen, scharlachrothen Körnchen besteht, mit mehr oder weniger beigemengten gelbgrauen Haaren und kleinen Pflanzenbruchstücken. Sie ist fast ganz geruch- und geschmacklos, wenngleich die Früchte sehr unangenehm riechen und schmecken sollen. Wasser hat darauf wenig Wirkung, dagegen nehmen Chloroform, Aether, Alkohol und alkalischeLösungen prächtig rothes Harz auf. Schwefelsäure und Salpetersäure sind kalt ohne Einwirkung, Terpenthinöl färbt sich nur in der Wärme damit. Im letzteren sinkt die Kamala unter, schwimmt aber, wenigstens anfangs, grösstentheils auf Wasser. — In der Lichtflamme blitzt es wie Lycopodium, doch schwächer. Die Drüsen bestehen aus 50 bis 100 Mikromillimeter messenden, nicht regelmässigen Kugeln von welliger Oberfläche, welche in ihrer zarten, schwach gelblichen Membran zahlreiche keulenförmige, einfache Zellen enthalten, worin das durchsichtige, homogene, rothe Harz seinen Sitz hat.

Man nimmt häufig in der Kamala Verunreinigungen mit Sand, Quarz, Eisenoxyd wahr, so dass der Aschenrückstand, welcher bei reiner Kamala nur 4 Proc. betragen soll, 17, 30, ja 54 Proc. betragen hat.

Henkel empfiehlt die Anwendung als Tinctur.

Die Kamala enthält nur eine Spur ätherisches Oel, etwas Citronensäure, Oxalsäure, Gerbstoff, etwa $3\frac{1}{2}$ Proc. Wasser, 7 Proc. Cellulose, eben so viel Proteinstoffe und $\frac{3}{4}$ ihres Gewichts Harz, welches nach Leube in zwei verschiedene Harze zerfällt. Anderson hat einen eigenthümlichen rothen Farbstoff, Rottlerin, darin nachgewiesen, welcher durch seine Zusammensetzung $C^{22}H^{10}O^{6}$ sich dem Purpurin des Krapp und der Chrysophansäure nähert. (*Flückiger's Festgabe zur schweiz. Apoth.-Versammlung in Neuchatel.*) *B.*

Ueber den rothen Farbstoff des Sapanholzes.

Das annähernd gleiche Verhalten der Abkochungen von verschiedenen Varietäten des Fernambuk- oder Rothholzes (Brasiletholz, Brasilienholz, Nicaraguaholz, Sapanholz) hat zu der Vermuthung geführt, dass in allen ein und derselbe Farbstoff, nämlich das von Chevreul aus der *Caesalpinia echinata* gezogene Brasilin enthalten sei. Indess war dies zur Zeit noch nicht bestimmt erwiesen. Bolley hatte aus einer Farbholzextractfabrik einen krystallinischen röthlichen Bodensatz erhalten, welcher sich aus Sapanholzextract nach längerer Zeit abgeschieden hatte. Durch Auflösen der Krystalle in absolutem Alkohol, Filtriren und Verdunsten in der Wärme im Dunkeln erhielt man bernsteingelbe Krystalle von 1 bis 2 Millim. Durchmesser und dunkelbräunlich gefärbte von 5 — 6 Millimeter Durchmesser. Beide sind im Wasser, Weingeist und Aether löslich; die kleinste Spur von Ammoniak bringt eine sehr intensiv karminrothe Färbung hervor, eben so fixe Alkalien und Baryt. Beim längeren Stehen und langsameren Verdunsten der weingeistigen Lösung bildeten sich neben den grösseren bernsteingelben Krystallen noch dunklere Flimmer von cantharidengrünem Glanz und Farbe, welche aber wegen der geringen Menge keiner Analyse unterworfen werden konnten. Von den bernsteingelben Krystallen wurden zwei Analysen gemacht. Es zeigte sich, dass sie, einige Grade über 100^0 erwärmt, kein Wasser verloren, sich aber bei $130 — 140^0$ schon zersetzten. Formel: $C^{44} H^{20} O^{14}$ (gef. 66,61 — 66,60 C und 5,10—4,90 H; berechnet 66,66 C und 5,04 H). Die durch Umkrystallisiren in absolutem Alkohol gereinigten Krystalle in Aldehyd oder Alkohol gelöst und verdunstet bilden ein Haufwerk kleiner Krystallnadeln, die in ihrem Habitus von den beschriebenen gänzlich verschieden sind. Sie gehören dem zwei und eingliedrigen System an, sind in ganz reinem Zustande blass stroh- bis goldgelb, im nicht ganz reinem Zustande musivgoldartig von Farbe. Formel $C^{44}H^{23}O^{17}$ (gef. 62,81 — 62,76 C und 5,45 H; berechnet 62,41 C und 5,43 H) $= C^{44} H^{20} O^{14} + 3 HO$ d. i. Brasilin mit 3 At. Krystallwasser. Bei 12stündigem Trocknen bei $180 — 190^0$ verloren die Krystalle in der That 3 At. HO.

Man hat früher den Farbstoff des Fernambukholzes mit dem des Campecheholzes für identisch gehalten; dies ist nach Obigem nicht der Fall, aber auf eine interessante

Beziehung zwischen beiden Körpern macht Bolley aufmerksam. Zieht man nämlich das Aequivalent des letzteren von ersterem ab, $C^{44}H^{20}O^{14}$ — $C^{32}H^{14}O^{12}$, so erhält man als den Rest $C^{12}H^{6}O^{2}$, d. i. Phenylalkohol. Und dass diese Substanz eine Rolle in der Atomengruppe habe, wird wahrscheinlich dadurch, dass das Hämotoxylin mit Salpetersäure nach O. L. Erdmann's Angaben Oxalsäure liefert, während aus Brasilin, wie Chevreul angiebt und durch die Versuche von Greiff und Bolley bestätigt wird, Pikrinsäure d. i. Trinitrophensäure entsteht. (*Schweiz. polyt. Ztschr. — Chem. Centrbl. 1865. 30.*) *B.*

Ueber Xylochlorinsäure.

Todtes und bereits in Verwesung begriffenes Holz zeigt oft im Innern eine eigenthümliche, manchmal sehr intensive grüne Färbung, welche durch eine Substanz erzeugt wird, die den Charakter einer Säure hat. Fordos nennt sie deshalb Xylochlorinsäure. Dieselbe gewinnt man auf folgende Weise: Das zerstückelte Holz wird wiederholt mit Chloroform ausgezogen und die grüne Lösung zur Entfernung von etwas Kalk mit angesäuertem Wasser geschüttelt, wodurch sie bläulich-grün, ja selbst grünlich-blau wird. Nach dem Abheben der Lösung vom sauren Wasser und Zusatz von reinem Wasser destillirt man das Chloroform ab, wobei der Farbstoff im rückständigen Wasser hinterbleibt. Man wäscht ihn alsdann auf einem Filter mit Alkohol, wodurch ihm eine sehr kleine Menge einer rothen Substanz entzogen wird, die hauptsächlich in dem ersten Auszuge des grünen Holzes mit Chloroform enthalten ist. Der Alkohol löst aber neben dieser rothen, auch etwas von der grünen Substanz. Zur Gewinnung der rothen Substanz überlässt man den alkoholischen Auszug der freiwilligen Verdunstung, behandelt den Rückstand mit Aether, wodurch ein wenig einer braunen Substanz gelöst wird und darauf mit 95-grädigem Alkohol, worin sich alle Substanz löst und nach dem Verdunsten des Alkohols rein zurückbleibt.

Der grüne Farbstoff ist fest, amorph, in Masse gesehen dunkelgrün, ins Bläuliche spielend, mit kupferrothem Reflex; in dünner Schicht halb durchsichtig, schön blaugrün mit röthlichem Reflex. Er ist unlöslich in Wasser, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzin, unlöslich oder kaum löslich in Alkohol; löslich in Chloroform und krystallini-

scher Essigsäure. Durch Mineralsäuren, selbst concentrirte, scheint er nicht verändert zu werden. Alkalien ertheilen demselben eine gelbgrüne Färbung und verbinden sich damit. Schüttelt man die Lösung in Chloroform mit ammoniakalischem Wasser, so wird derselben der Farbstoff entzogen, und es bildet sich eine in Wasser und Chloroform unlösliche gelblich-grüne Verbindung mit Ammoniak, aus der durch Säuren die grüne in Chloroform lösliche Substanz wieder abgeschieden werden kann. Setzt man der Lösung der grünen Substanz in Chloroform eine genügende Menge Chlorwasser zu, so wird sie in eine gelbe Materie umgewandelt, die sich in Chloroform löst und beim Schütteln dieser Lösung mit Ammoniak in einen rothen in Wasser und Chloroform unlöslichen Körper übergeführt wird.

Neben der grünen Substanz ist in dem Holze eine sehr geringe Menge einer rothen Substanz enthalten, die ziemlich veränderlich ist, sich nicht löst in Wasser, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzin, aber löslich ist in Chloroform und Alkohol, und wie schon erwähnt, durch letzteren von der grünen Substanz getrennt werden kann.

Was den Ursprung der beiden Substanzen anlangt, so glaubt Fordos, dass die grüne Substanz, welche man in allen Theilen des Holzes gleichmässig vertheilt findet, durch eine eigenthümliche Umänderung der in den Säften des Holzes enthaltenen adstringirenden Substanzen entstehen, die bei beginnender Fäulniss eintritt. Die mikroskopische Untersuchung zeigte entschieden die Abwesenheit von Insekten und Kryptogamen, und der erfolglose Versuch, die grüne Xylochlorinsäure ähnlich zu spalten, wie dies Fremy mit dem Chlorophyll gelungen ist, beweist ferner, dass die neue Säure auch mit diesem Farbstoff nicht identisch ist.

Die rothe Substanz hat viele Aehnlichkeit mit dem sogenannten Cyanin oder Paracarthamin, unterscheidet sich aber durch einige Eigenschaften von diesem. Fordos hält es nicht für unmöglich, dass die grüne und rothe Substanz denselben Ursprung haben. (*Compt. rend. T. 57. — Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 94. 8.*) *B.*

Anwendung der Dialyse zur Auffindung der Alkaloide und Bitterstoffe.

Nach L. Grandeau wurden 0,01 Grm. Digitalin in 100 C.C. Wasser gelöst und in den Dialyseur gebracht.

Nach 24 Stunden wurde die äussere Flüssigkeit zur Trockne eingedampft und in der Analyse fand man genau 0,01 Grm. Digitalin mit allen charakteristischen Eigenschaften desselben. Die Flüssigkeit im Dialyseur wurde ebenfalls zur Trockne verdampft und hinterliess keinen Rückstand.

45 C.C. frischer normaler Harn wurde mit 2 C.C. einer Lösung, welche 0,5 Grm. Digitalin in 100 C.C. Wasser enthielt, versetzt. Nach 48 Stunden konnte man aus dem eingedunsteten Rückstande der äussern Flüssigkeit mittelst Alkohols die ganze Menge des zugesetzten Digitalins ausziehen, bis auf geringe Spuren, die sich im Dialyseur wiederfanden. Der Magen und die Eingeweide eines Hundes wurden einige Stunden nach dem Tode bei 25—30° 2 Stunden lang mit Wasser macerirt. Die filtrirte Flüssigkeit wurde in 4 Th. zu 250 C.C. getheilt. Zum ersten Theile fügte man 0,04 Grm. Digitalin, zum zweiten 0,02 Grm. Brucin, zum dritten 0,02 Grm. salzsaures Morphin; der 4te Theil erhielt keinen Zusatz. Jede Portion wurde besonders dialysirt. Nach 24 Stunden dampfte man die äusseren Flüssigkeiten zur Trockne, zog mit Alkohol aus und konnte so die angewandten Stoffe durch ihre betreffenden Reactionen nachweisen. Der trockene Rückstand von der äusseren Flüssigkeit des 4ten Versuches wurde eben so behandelt und auf die Gegenwart der genannten Substanzen geprüft, um dadurch gewiss zu sein, dass nicht etwa die thierischen Substanzen an sich schon ähnliche Reactionen gäben. Dies war nicht der Fall. (*Compt. rend. T. 58.*)

Lefort und Gaultier de Claubry beanspruchen die Priorität für die Anwendung der Dialyse für diesen speciellen Fall und Reveil hebt endlich hervor, dass er ebenfalls schon im October 1862 den Hauptinhalt der Mittheilungen von Grandeau und Lefort in den *Archives générales de Médecine* veröffentlicht habe. (*Compt. rend. T. 58. p. 1156 u. 1157. 1864. — Chem. Centrbl. 1865. 2.*)

B.

Narceïn.

Obgleich die Darstellung des Narceïns keine Schwierigkeit bietet, so stimmen doch die Angaben verschiedener Chemiker über dieses Alkaloïd nicht besonders überein. O. Hesse theilt deshalb folgende Notizen über dasselbe mit:

Das auf verschiedene Weise erhaltene Narceïn kry-

stallisirt aus kochendem Wasser in langen weissen Prismen, welche beim Trocknen etwas Wasser zurückhalten, das sich erst bei 110⁰ bis 115⁰ C. vollständig entfernen lässt. Alsdann ist es nach der Formel $C^{46}H^{29}NO^{18}$ zusammengesetzt. Es schmilzt bei 145⁰,2 C. zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten amorph erstarrt. Stärker erhitzt färbt es sich immer dunkeler und entwickelt endlich ammoniakalische, stark nach Häringslake riechende Dämpfe. Hat man die Substanz nicht zu lange der Zersetzungstemperatur ausgesetzt, so giebt der braune Rückstand an Wasser eine Substanz in geringer Menge ab, welche mit Eisenchlorid eine sehr beständige blaue Färbung giebt. In Aether ist die färbende Materie unlöslich.

Das Alkaloïd löst sich sehr leicht in kochendem Wasser und Alkohol, so wie in heisser verdünnter Essigsäure, und krystallisirt aus diesen Flüssigkeiten beim Erkalten in dünnen Prismen, während ein geringer Theil gelöst bleibt. Bei 13⁰ C. löst sich nämlich 1 Th. Narceïn in 1285 Theilen Wasser, 945 Th. 80procentigen Alkohol und etwa 800 Th. verdünnter Essigsäure. Das Verhalten des Narceïns zu Salpetersäure und Chlorwasserstoff hat Verfasser so gefunden, wie es von Anderson angegeben ist; dagegen bemerkte er, dass concentrirte Schwefelsäure beim Erwärmen durch die Substanz nicht grün, sondern schwarz (in dünnen Schichten violett) gefärbt wird.

Schwefelsaures Narceïn. Kleine Prismen, welche sich in Berührung mit kaltem Wasser zersetzen.

Pikrinsaures Narceïn. Oelige gelbe Masse, in kochendem Wasser löslich.

Gallgerbsaures Narceïn. Grauweisse Flocken, in kochendem Wasser etwas löslich.

Quecksilberchloridsalz. Weisse, concentrisch gruppirte kurze Prismen, etwas löslich in Salzsäure und kochendem Wasser.

Platinchloridsalz. Krystallinisch mit 2 Aeq. Krystallwasser, welche bei 110⁰ entweichen.

Goldchloridsalz. Gelber Niederschlag, in kochendem Wasser leicht löslich und sich beim Erkalten ölig daraus abscheidend. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXIX. 250—253.*) *G.*

Physiologische Wirkungen des Narceïns.

Das von Pelletier im Jahre 1832 entdeckte Narceïn liess bis jetzt eine unvollständige Forschung im

Dunkeln und nach Debout's Ansicht scheint dasselbe gleichwohl fähig, der Therapie sehr wesentliche Dienste zu leisten.

Nachdem Magendie und Orfila an demselben nichts bedeutend Wirksames gefunden hatten, brachte es M. Ch. Lecomte im Jahre 1852 wieder in Ruf und zu Ehren.

Nach demselben übt das Narceïn durchaus nicht denselben Einfluss auf das Gehirn, wie die übrigen Alkaloide des Opium. Es wirkt auf das Rückenmark in der Lendengegend, weil die vordern Gliedmassen weder Sensibilität, noch Mobilität einbüssten, während diese Vermögen an den hinteren Extremitäten bedeutend vermindert waren.

Nach dem Beispiele von Bernard studirte Debout die physiologischen Wirkungen des Narceïns an sich selbst.

Das Narceïn, womit er experimentirte, war von M. Guillemette bereitet, welcher daraus einen Syrup in folgender Formel bereitete:

Narceïn.........	25 Centigrm.
Einfacher Syrup.	500 Grm.
Essigsäure......	q. s.

Einige Tropfen der Säure genügen, um das Alkaloid aufzulösen, und man erhält einen Syrup von vollkommener Reinheit. Die Dosis des Narceïns ist so berechnet, dass ein Esslöffel (20 Grm.) ein Centigramm desselben enthält.

Von kleinen Dosen bis 7 Centigrm. des Tages fortschreitend und durch 10 Tage fortfahrend, fand Debout, dass die hypnotische Wirkung erst bei 3 Centigrm. des Abends anfing, er spricht sich noch folgendermassen darüber aus:

1) Dem Narceïn gebührt in der Therapie eine Stelle neben dem Morphin und Codeïn.

2) Die hypnotischen und beruhigenden Wirkungen übertreffen die des Codeïns; und gleichen fast denen des Morphins.

3) Das Narceïn hat vor dem letzteren den Vorzug, dass es keine Congestionen bewirkt, so dass der Schlaf leicht und frei ist.

4) Die schädlichen Einwirkungen auf die Verdauung sind bei dem Narceïn geringer als bei dem Morphin, das Erbrechen minder häufig, die Leibesverstopfung geringer.

5) Der wesentlichste Uebelstand bei seinem Gebrauche, bei Erreichung oder Ueberschreitung der Dosis von 5 Centigrammen ist sein hemmender Einfluss auf die Harn-

absonderung; daher Vorsicht bei Personen mit Blasenleiden zu empfehlen ist. (*Bull. génér. de thérap.*) *B.*

Mikroskopische Beobachtungen über die Chinaalkaloide.

Howard hat auf Schnitten rother Chinarinde von *Cinchona succirubra* unter dem Mikroskop deutliche Krystalle wahrgenommen, die er nach der damit angestellten Prüfung für chinovasaures Chinin zu halten geneigt ist. Sie zeigten sich ohne bestimmte Anordnung und ohne Bezug auf die organische Structur der Rinde auf der Fläche verbreitet, gewöhnlich von einem kleinen Kern in Radien ausgehend, und waren augenscheinlich nicht in der lebenden Pflanze entstanden, sondern erst nach Entfernung der Rinde vom Stamme. (*Pharmac. Journ. and Transact. II. Ser. Vol. VI. No. XI. May 1. 1865. p. 584.*) *Wp.*

Einen Beitrag zur qualitativen Analyse des schwefelsauren Chinins

giebt Victor Schwarzer. Bei den Versuchen, die er zur Unterscheidung des Chinins vom Betachinin ausführte, fand er, dass die uns für Chinin und Chinidin bereits bekannten Reagentien: Chlorwasser, Ferro- oder Ferridcyankalium und Ammoniak in den wässerigen Lösungen der schwefelsauren Alkaloide nicht bei beiden gleichmässig rothe Färbungen hervorbringen, sondern dass während bei Chinin mit diesen Reagentien in der angegebenen Reihenfolge angewandt, bloss eine rothe Färbung entsteht, die beim Umschütteln gleich verschwindet, um in eine klare grünlich-gelbe Lösung überzugehen, bei einer auf dieselbe Weise bereiteten Betachininlösung ein rothbrauner voluminöser Niederschlag entsteht, der auch beim Umschütteln nicht verschwindet. Da die mit Ferridcyankalium in Betachininsulfat-Lösungen entstandenen Niederschläge eine grössere Beständigkeit hatten, so setzte Schwarzer mit diesen die Versuche fort und fand, dass auf diese Weise das Chininsulfat von dem des Betachinins nicht nur sehr leicht unterscheidbar sei, sondern dass Verunreinigungen des ersteren Salzes mit dem des letzteren bis zu 2 Proc., bei einiger Uebung sogar bis zu 1 Proc. mit grosser Schärfe nachweisbar sind.

Um einen solchen Versuch auszuführen, digerirte Schwarzer 1 Grm. dieser Salze mit 20 C.C. Wasser bei 15 bis 17° C. durch ½ Stunde, filtrirte die Flüssigkeit und versetzte eine kleine Menge derselben (etwa 1 C.C.) mit eben so viel frischbereitetem Chlorwasser, fügte 3 bis 4 Tropfen einer wässerigen Lösung von Ferridcyankalium (von einer Concentration 1 Gewth. Salz in 12 Gewth. Wasser) hinzu und versetzte sie mit 1—2 Tropfen Aetzammoniakflüssigkeit. Es entstand: bei

Chininsulfat eine rothe Färbung, die beim Umschütteln sogleich verschwand um in eine klare grünlichgelbe Flüssigkeit überzugehen; bei

Betachininsulfat ein rothbrauner voluminöser Niederschlag, der beim Umschütteln nicht verschwand, sondern nach längerem Stehen eine immer dunklere Farbe annahm; bei

Chinin mit 10 Proc. und 5 Proc. Betachininsulfat entstand dieselbe Reaction wie bei Betachininsulfat allein, nur in geringerem Grade, und bei

Chinin mit 2 Proc. und 1 Proc. Betachininsulfat entstand eine durchsichtige intensiv-rothe Färbung, die beim Umschütteln sich verdunkelte und nach einiger Zeit setzte sich ein rothbrauner Niederschlag ab.

Entsteht daher mit den obigen Reagentien in einer auf die angegebene Weise bereiteten Chininsulfatlösung sogleich oder nach einiger Zeit ein voluminöser, bleibender rother Niederschlag oder eine lange andauernde rothe Färbung, so zeigen diese die Anwesenheit des Betachinins an. Führt man diese Proben mit grösseren Mengen der wässerigen Lösung aus, so muss man selbstverständlich um so mehr von der Ferridcyankaliumlösung und dem Ammoniak zusetzen, weil bei zu wenig Ferridcyankalium ein grüner Niederschlag entsteht. Auch das Chlorwasser muss frisch bereitet sein, weil bei Benutzung eines sehr schwachen Chlorwassers in diesen Lösungen schon vor Zusatz von Ammoniak weisse Niederschläge entstehen, die die weitere Reaction beeinträchtigen.

Ein im Handel als B-Chinin (sulfat) vorkommendes Präparat hatte ein dem officinellen (schwefelsauren) Chinin ähnliches Aussehen, einen sehr bitteren Geschmack, bei 16° C. eine Löslichkeit von $^1/_{88}$, färbte in einem Polarisationsapparat die Ebene links blau, rechts violett und lenkte sie nach Rechts ab. Mit Chlorwasser, Ferrocyankalium und Ammoniak gab es einen voluminösen

rothen, mit Chlorwasser und Ammoniak einen grünen Niederschlag. 7 C.C. Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gewichte zu 5 C.C. einer bei 15° C. gesättigten wässerigen Lösung gegeben, lösten den entstandenen Niederschlag nicht auf. Eben so blieb beim Versetzen von 1 C.C. dieser Lösung mit 12,5 C.C. Ammoniak von 0,96 spec. Gew. von dem entstandenen Niederschlage ein Theil ungelöst, 1 C.C. der Lösung hingegen mit 15,6 C.C. Ammoniak von 0,96 versetzt, wurde ganz klar, aber schon nach kurzer Zeit schieden sich kleine körnige Krystalle ab, die selbst nach Zusatz eines grossen Ueberschusses von H^3N nicht in Lösung gingen. Ein Gramm Betachinin wurde mit der 20fachen Menge Seignettesalzlösung von der bekannten Concentration durch einige Minuten digerirt und abfiltrirt; das Filtrat gab mit einigen Tropfen H^3N einen starken flockigen Niederschlag. Der im Filter gebliebene Chininrückstand mit Seignettsalzlösung einige Zeit gewaschen, wurde davon in kurzer Zeit ganz gelöst. Chlorbaryum gab in der wässerigen Lösung vom B-Chinin einen weissen, in HCl unlöslichen Niederschlag.

Dieses sogenannte B-Chinin war also das schwefelsaure Salz des Betachinins, welches Schwarzer mit Kerner Betachinidinsulfat nennt. (*Wien. Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. Math.-naturw. Cl. LI. Bd. IV. u. V. H. Jahrg. 1865. April u. Mai. II. Abth. S. 531—534.*)

H. Ludwig.

Chinolin.

Das Chinolin verbindet sich, wie H. Schiff beobachtet hat, direct mit vielen Metallsalzen und bildet damit grösstentheils leicht krystallisirbare Verbindungen, die als Metallchinolide zu bezeichnen sind, im Gegensatz zu den eigentlichen Chinolindoppelsalzen, in welche sie sich durch die Einwirkung von stärkeren Säuren umwandeln lassen.

Zinkchinolinchlorhydrat, $C^{18}H^7N, ZnCl$, scheidet sich als ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, wenn man eine Chlorzinklösung mit Chinolin schüttelt. In Salzsäure löst sich die Verbindung leicht zu einem Doppelsalz auf, dem salzsauren Chinolinzinkchlorid, $C^{18}H^8NCl, ZnCl$.

Salpetersaures Mercurchinolinhydrat, $C^{18}H^7N, HgNO^6$, ist gleichfalls ein weisser krystallinischer Nieder-

schlag, der aus salpetersaurer Lösung in langen Nadeln krystallisirt.

Mercurchinolincyanhydrat, $C^{18}H^{7}N, HgCy$, durch directe Verbindung von Chinolin mit Cyanquecksilber erhalten, krystallisirt in farblosen langen Nadeln, welche sich am Lichte etwas röthen und in Wasser ziemlich löslich sind.

Mit Wismuthchlorid vereinigt sich das Chinolin erst bei höherer Temperatur; Salzsäure führt die Verbindung in ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $BiCl^{3}$, $3\,C^{18}H^{8}NCl$ über.

Eine krystallinische Verbindung von Antimonchlorid mit Chinolin entsteht bei Anwendung gleicher Aequivalente der beiden Körper. Das $C^{18}H^{7}N, SbCl^{3}$ ist leicht schmelzbar und erstarrt krystallinisch; wiederholt man indessen das Schmelzen und Erstarren einige Male, so verliert die Verbindung die Fähigkeit zu krystallisiren und erstarrt zu einer festen glasähnlichen Masse. Bei der Einwirkung von Salzsäure wird das Doppelsalz von der Formel $C^{18}H^{8}NCl, SbCl^{3}$ gebildet.

Arsenchlorid giebt mit Chinolin gleichfalls eine feste Verbindung, welche sich mit Salzsäure zu einem weissen krystallinischen Doppelsalze vereinigt.

Zinnchlorid erhitzt sich mit Chinolin und erzeugt eine weisse Krystallmasse, welche nach dem Schmelzen nicht mehr deutlich krystallinisch erstarrt und bei der Behandlung mit Salzsäure lange glänzende Nadeln eines Doppelsalzes von der Zusammensetzung $C^{18}H^{8}NCl, SnCl^{2} + 2\,HO$ liefert. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXXI. 112—117.*) *G.*

Aconitingehalt des nordamerikanischen und europäischen Aconitum Napellus.

Nach W. Procter wurden in 5000 Grm. einer im Frühling gegrabenen Wurzel von den in den vereinigten Staaten Nordamerikas wachsenden Aconitum ein Gehalt von 21 Grm. reinem Aconitin gefunden, während die europäische Wurzel 10 Grm. in gleicher Quantität enthält. (*N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 23. S. 37.*) *B.*

Coniingehalt der Blätter und Samen von Conium maculatum.

Nach C. Close enthalten:	Coniin
Amerikanische, noch nicht 1 Jahr alte Blätter	0,000
Amerikanische frische Blätter	0,040
Englische eingeführte Blätter	0,010
Frischer amerikanischer Samen	0,142
2 Jahr alter Samen	0,141
Deutscher Samen	0,120

Hiernach würde dem Samen die grössere Wirksamkeit zuzuschreiben sein, wenn das Coniin der wirksame Bestandtheil im Schierling ist. (*N. Jahrb. f. Pharm. Bd. 23.*)

B.

Bromverbindungen des Nicotins.

Es existiren nach den von C. Huber angestellten Versuchen mehre Verbindungen des Broms mit Nicotin.

Lässt man eine ätherische Nicotinlösung langsam in eine ätherische Bromlösung einfliessen, so setzen sich unter starker Erhitzung der Flüssigkeit am Boden des Gefässes blutrothe Oeltropfen an, die mit Aether ausgewaschen und in starkem Weingeist aufgelöst prachtvoll morgenrothe, prismatische, stark glänzende Krystalle von der Farbe des sauren chromsauren Kalis geben. Die Krystalle sind in kaltem Wasser und Aether nur wenig, leichter in Weingeist löslich. Beim Kochen mit Wasser oder Weingeist geben sie Brom aus und es bleibt eine farblose Flüssigkeit zurück. Ihre chemische Zusammensetzung wird durch die Formel $C^{20}H^{12}Br^2N^2$, $HBr + Br^2$ ausgedrückt, so dass hiernach die Verbindung als gebromtes bromwasserstoffsaures Bromnicotin zu betrachten ist.

Uebergiesst man die rothen Krystalle mit Kalilauge, so werden dieselben augenblicklich matt, teigartig, weiss, und verschwinden vollständig beim raschen Zusammenreiben zu einer klaren, schwach gelb gefärbten Flüssigkeit. Nach wenigen Augenblicken aber entsteht in dieser eine weisse, käsige Fällung, die ausgesüsst und in Wasser von 60 bis 70^0 gelöst seideglänzende weisse Nadeln giebt. Diese Krystalle besitzen weder Geruch noch Geschmack, reagiren vollkommen neutral und haben die Zusammensetzung $C^{20}H^{12}Br^2N^2$, sind demnach Bromnicotin.

Wenn man die farblose Flüssigkeit, die beim Erhitzen der rothen Krystalle mit Wasser oder Alkohol zurückbleibt, mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirt und das Filtrat im Vacuum verdunstet, so besteht der restirende zähe, unkrystallisirbare Syrup aus basischem bromwasserstoffsauren Bromnicotin, $C^{20}H^{12}Br^{2}N^{2}$, HBr.

Das neutrale bromwasserstoffsaure Salz der Brombase, $C^{20}H^{12}Br^{2}N^{2}$, 2 HBr, wird dargestellt, wenn man eine weingeistige Lösung der rothen Krystalle mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nachdem der Schwefel abfiltrirt und der Schwefelwasserstoff durch gelindes Erwärmen verjagt ist, scheidet die Flüssigkeit nach einiger Zeit kurze, farblose Nadeln des neutralen bromwasserstoffsauren Bromnicotins ab.

Sowohl die rothen Krystalle, wie das Bromnicotin, geben beim Kochen mit Kalilauge wieder reines Nicotin, das sich mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXXI. 257—277.*) *G.*

Jamaicin identisch mit Berberin.

O. Berg bemerkte in seiner Pharmakognosie des Pflanzenreiches, 3. Auflage, bei Erörterung der chemischen Verhältnisse der gelben Wurmrinde, *Cortex Geoffroyae jamaicensis Berg* (*Cort. Geoffr. flavus Martiny*), dass er die Existenz der von Hüttenschmidt in dieser Rinde aufgefundenen Base, des Jamaicins, bezweifle, da er aus ganz zuverlässiger Quelle erfahren habe, dass die Arbeit von Hüttenschmidt nicht praktisch ausgeführt worden sei. Aus dem nämlichen Grunde glaubte Berg auch das in der braunen Wurmrinde enthaltene Surinamin in Frage stellen zu müssen.

Diesem Ausspruch von einer solchen Autorität glaubte J. Gastell unbedingt beipflichten zu müssen; derselbe gewann aber bald darauf die Ueberzeugung, dass die Quelle, aus welcher Berg schöpfte, durchaus nicht das Vertrauen verdiente, das ihr dieser geschätzte Gelehrte schenkte.

Berg hat nämlich ganz übersehen, dass Winkler im Jahre 1840 die Wurmrinde nochmals untersucht und die Angaben Hüttenschmidt's fast ihrem ganzen Umfange nach bestätigt hat. Es kann demnach die Existenz des Jamaicins wie des Surinamins nicht mehr bestritten werden.

Zur weiteren Rechtfertigung Hüttenschmidt's fühlte sich Gastell veranlasst, eine kleine Quantität von demselben hinterlassenes Jamaicin und Jamaicinsalz den weiteren Studien zu unterwerfen. Die Eigenschaften des Jamaicins, sein Verhalten gegen Reagentien, die Bildung schwerlöslicher Salze mit Schwefelsäure und Salpetersäure, so wie eines Substitutionsproductes durch Jod weisen mit grosser Klarheit nach Gastell auf eine Identität des Jamaicins mit Berberin hin.

Aus der Untersuchung von Gastell geht mit Gewissheit hervor, dass das in der gelben Wurmrinde enthaltene Alkaloid nichts Anderes ist als Berberin und es wird von nun an der von Hüttenschmidt gewählte Name Jamaicin wegfallen müssen. (*Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1865. 15.*) *G.*

Ein flüchtiges Alkaloid der Arnica

existirt nach O. Hesse nicht. Nach Peretti sollte die *Arnica montana* bei der Destillation mit Wasser und Kalihydrat ein alkalisches Destillat liefern, das ein eigenthümliches Alkaloid enthalte. Die alkalische Reaction des Destillates wird zwar von O. Hesse bestätigt, allein auf nichts anderes, als auf ein Gemenge von Ammoniak und Spuren von Trimethylamin zurückgeführt. (*Annalen d. Chem. u. Pharm. CXXIX. 254.*) *G.*

Characea contraria A. Br.

Eine für Böhmen neue Characee, eine äusserst zarte, nur 1—2 Zoll hohe, stark verkrustete, in ihren vegetativen Theilen zwar kümmerliche, jedoch reichlich fruchtende Form von *Characea contraria A. Br.*, wurde im Herbste v. J. von Herrn Hauptmann Hippeli in einem Abzugsgraben auf der Wiese des Paterhofen bei Weisswasser aufgefunden. Diese neue Art ist um so beachtenswerther, als dieselbe eine in Europa bisher nicht nachgewiesene Form der *var. Behriana A. B.* (*Characea Behriana F. Müller herb.*) darstellt. Dieselbe bildet am Fundorte moosähnliche Rasen. (*Flora 1865. No. 6.*) *Hg.*

IV. Literatur und Kritik.

Histoire naturelle et médicale des nouveaux médicaments introduits dans la thérapeutique depuis 1830 jusqu'à nos jours; par Victor Guibert, Docteur en sciences naturelles, Docteur en médecine, en chirurgie et accouchements, Professeur de mathématiques supérieures et de physique au Collége communal de Louvain etc. Ouvrage couronné (Médaille d'or) par la Société des Sciences médicales et naturelles de Bruxelles. Deuxième édition, revue et augmentée. Bruxelles, librairie médicale de H. Manceaux. 1865. XXI und 681 Seiten in Octav.

Zusammenstellungen der in bestimmten Epochen in den Arzneischatz eingeführten Medicamente gehören in der pharmakologischen Literatur nicht zu den Seltenheiten. Sie sind nicht allein von historischem Interesse für Aerzte und Pharmaceuten, insofern sie uns einen Einblick gewähren in die therapeutischen Anschauungen desjenigen Zeitraumes, welchen sie umfassen; sie sind besonders wichtig für den Praktiker, insoweit sie wie gewöhnlich die in neuerer Zeit eingeführten Arzneimittel behandeln, welche in den gewöhnlichen Handbüchern der Pharmakologie insgemein mit einem gewaltigen Wust obsoleter und unbrauchbarer Droguen umgeben sind. Es ist zwar auch nicht alles Neue gut und nicht alles in Vergessenheit Gerathene unbedeutend, aber der praktische Arzt schwimmt mit dem Strome der Zeit und wenn er und in Folge davon auch der Apotheker in früheren Jahrhunderten sich mit Vorliebe den kostbaren Specereien des Morgenlandes und der neuen Welt zuwendete, so ist es in den letzten drei Decennien besonders die Arbeit der Chemiker, welche ihn anlockt. Reine Pflanzenstoffe will er haben, Alkaloide, Glykoside und wie sie alle heissen mögen; ferner die Producte der trocknen Destillation und anderer chemischer Processe, die der Pharmakologie sogar zu einer ganz neuen Classe von Medicamenten, zu derjenigen der Anaesthetica, verhalfen, und diese sogenannten chemischen Artefacte sind es denn auch vorzugsweise, welche das vorliegende Werk Guibert's in reichlichster Auswahl darbietet.

Für das Jahr 1858 stellte die *Société des Sciences médicales et naturelles de Bruxelles* folgende Preisfrage: „Quels sont les médicaments nouveaux dont s'est enrichie depuis ces vingt-cinq dernières années la matière médicale? Discuter leur valeur thérapeutique, en s'appuyant autant que possible sur des faits cliniques. Tracer l'histoire et donner une étude complète de chacun d'eux."

Die Preisrichter (Leroy, van den Corput, Crocq, Henriette und Rieken) ertheilten der Arbeit von Guibert auf

Grund eines vortrefflichen Berichtes von Ricken am 1. August 1859 den Preis. Dieselbe erschien im Jahre 1860, nicht unwesentlich bereichert durch die von Ricken in seinem Berichte gegebenen Notizen und durch das von 1858—1860 durch den Autor selbst zusammengetragene Material über neue Entdeckungen im Gebiete der *Materia medica.* Dass Guibert's Schrift des Preises wirklich würdig war, beweist das rasche Vergriffensein der ersten Auflage; die Vorrede der zweiten, jetzt vorliegenden ist datirt vom 5. December 1864. Das frühe Erscheinen derselben ist um so auffallender, als inzwischen durch Herrn Dr. Richard Hagen die erste Auflage in einer so trefflichen Bearbeitung dem deutschen Publicum zugängig gemacht wurde, dass wir diese Arbeit bei weitem über das Original stellen müssen. (Die seit 1830 in die Therapie eingeführten Arzneistoffe und deren Bereitungsweisen. Leipzig 1863.) Wir können selbst der Hagen'schen Bearbeitung der ersten Auflage den Ruhm nicht streitig machen, dass sie an Reichhaltigkeit und sachlicher Verarbeitung des Inhalts auch der zweiten Auflage von Guibert in vielen Puncten überlegen ist. Es konnten zwar von Hagen die auf das Jahr 1864 und einen Theil von 1863 bezüglichen pharmakologischen Arbeiten selbstverständlich nicht verwerthet werden und hierin hat die zweite Auflage von Guibert unstreitig einen Vorzug. Aber davon abgesehen ist der Inhalt eben so reichhaltig und die einzelnen Abschnitte mit grösserer Sorgfalt und Ausführlichkeit gearbeitet, so dass die Seitenzahl um fast 200 grösser ist als bei Guibert, wobei wir noch berücksichtigen müssen, dass die Fassung weit knapper und präciser als bei dem französischen Autor ist. Es trifft dies sowohl den pharmakognostischen und chemischen, als den pharmakodynamischen Theil der einzelnen Abschnitte. Wir bedauern, dass Guibert das auf Grundlage der ersten Auflage seiner Preisschrift gearbeitete Buch Hagen's nicht für die zweite Auflage verwerthete, er würde dadurch manche werthvolle Ergänzungen, namentlich in Bezug auf deutsche Publicationen, acquirirt haben und zur Kenntniss mancher Irrthümer gelangt sein. Nehmen wir z. B. einen Stoff heraus, der vorzugsweise gründlich in pharmakodynamischer und therapeutischer Hinsicht erforscht ist, das Coniin. Hier hat Guibert in Ansehung der Entdeckung desselben die Angabe, es sei von Gieseke und Brandes zuerst im Jahre 1826 dargestellt, während Brandes gar nichts damit zu thun hat und das Jahr der Entdeckung 1827 ist; Hagen giebt den richtigen Entdecker an. Bei Letzterem ist das Verhältniss des Coniins zu Methylconiin nach von Planta und Kekulé ausführlich erörtert, wobei nur der Irrthum begangen wird, zu behaupten, es fehle bis jetzt eine physiologisch-toxikologische Prüfung des Methylconiins, während eine solche schon von Ihmsen (*Disquisitiones physiologo-toxicologicae de Coniino etc. Diss. Petropoli 1857*) vorliegt; auch das Conhydrin von Wertheim wird bei Hagen besprochen. In der neuen Auflage von Guibert ist von den genannten Stoffen viel weniger ausführlich die Rede.

Die physiologische Wirkung des Coniins behandelt Hagen auf fast eben so viel Seiten, wie Guibert ihr Zeilen widmete; Letzterer kennt ausser den alten Angaben von Christison nichts Ausländisches über die physiologische Wirkung des Alkaloids, während Hagen alle bis zum Jahre 1863 erschienenen Arbeiten, sowohl die von Leonides von Praag in seiner toxikologischen Studie über das Coniin (Reil's Journ. Bd. 1. Heft 1. S. 1) zusam-

mengestellten, als die von ihm übersehenen und später erschienenen, mit alleiniger Ausnahme der ihm unbekannt gebliebenen Dissertation von Ihmann, gründlich und erschöpfend berücksichtigt hat. In therapeutischer Beziehung gedenkt Guibert in der zweiten Auflage nur der Anwendung bei scrophulösen Augenentzündungen nach Fronmüller und Mauthner, gegen Keuchhusten nach Spengler, gegen Zahncaries, Hautkrankheiten und Neuralgien ohne Angabe von Gewährsmännern, endlich gegen Tetanus und Hydrophobie, wobei als Bürge Oesterlen's Handbuch der Arzneimittellehre nach der Ausgabe von 1845 citirt wird. Hagen hat für alle genannten Krankheiten Ergänzungen aus der medicinischen Literatur, besonders aus den das Coniin betreffenden Aufsätzen von Murawjeff, W. Reil, Reuling und Salzer, Nega u. s. w., gesammelt und führt ausserdem die therapeutischen Erfahrungen der genannten Autoren und Anderer gegen Carcinom, Magenkrebs, Gastralgie, Tuberculose, Intermittens und Typhus an. Da die letzteren schon in W. Reil's Materia medica der reinen chemischen Pflanzenstoffe (Berlin 1857) ziemlich ausführlich zusammengestellt sind, ist es überhaupt sehr befremdend, dass sie in keine der beiden Auflagen von Guibert übergingen.

Es wäre uns ein Leichtes gewesen, eine Reihe anderer Stoffe als Beispiele auszuwählen, aus denen sich die eingehendere und detaillirtere Behandlungsweise Hagen's evident ergiebt; wir halten es jedoch für zweckmässig, statt dessen summarisch den Inhalt beider Werke durchzugehen, wodurch uns einerseits ein Einblick in das auch von Hagen adoptirte Guibert'sche System der Arzneimittel gestattet und andererseits die Möglichkeit gegeben wird, das Verhältniss der ersten und der zweiten Auflage des Guibertschen Buches genauer kennen zu lernen. Was das System anlangt, so brauchen wir nicht weitläuftig zu erörtern, dass die einzelnen Classen der Medicamente kaum unter einen leitenden Gesichtspunct der Eintheilung zu bringen sind und dass insbesondere die eingehaltene Reihenfolge eine ganz willkürliche, des In- und Zusammenhanges entbehrende ist, wodurch dann nahe verwandte Classen von Medicamenten in auffallender Weise getrennt werden. So bilden verschiedene auf das Rückenmark wirkende Stoffe die achte Classe und sind von den Narcoticis, welche Guibert in der 14ten unterbrachte, getrennt durch die Abtheilungen der Contrastimulantia, Emollientia, Adhaesiva, Alterantia und Antispasmodica.

Die erste Classe enthält die *Adstringentia* und zwar sowohl in der ersten als in der zweiten Ausgabe von Guibert 15 verschiedene Stoffe. Bei Hagen ist *Sulfas aluminae et zinci* nicht in einem besonderen Abschnitte erörtert, dagegen sind *Alumina acetica et depurata*, so wie die im Nachtrage unter dem Namen *Paleae Cibotii* zusammengefassten Spreuhaare ostasiatischer Farne hinzugefügt. Die zweite Classe umfasst die *Reconstituentia*, in der zweiten Classe 39 an der Zahl, wovon 4 in der ersten Auflage sich nicht finden; bei Hagen fehlen *Ferrum pyrophosphoricum*, *Ferrum et Kali pyrophosphoricum*, *Manganum et Ferrum pomatum*, *Manganum aceticum*, *Aqua oxygenata* und *Maltum*, die letzteren beiden gewiss mit Recht, da die Anwendung beider Mittel gewiss von sehr viel älterem Datum ist; die *Aqua oxygenata* als Arzneimittel erwähnt schon E. H. W. Münchmeyer in seiner *Commentatio de viribus oxygenii in procreandis et sanandis morbis. Götting. 1801.* Das Malz als Heilmittel gegen Scorbut ist schon 1764 von Macbride (*Hist. account of a new method of treat scurvy*) erprobt;

diese beiden von Guibert in der neuesten Ausgabe hinzugefügten Stoffe gehören somit eigentlich nicht hinein. Bei Hagen sind hinzugefügt: *Ferrum carbogenio reductum*, *Extr. sanguinis bovini*, *Extr. carnis*, *Extr. carnis frigide paratum*. Die letzten beiden Zusätze sind gewiss nicht ohne Bedeutung.

Von den in der dritten Classe enthaltenen 39 *Febrifugis* treffen wir in der ersten Auflage schon auf 34; bei Hagen vermissen wir aus der Reihe derselben nur die sehr unwichtigen *Chininum nitricum*, *Phillyrinum sulfuricum* (aus *Phillyrea latifolia* dargestellt und von Jachette in Ferrara gegen Intermittens empfohlen) und *Chuguiraga*, ein Antitypicum aus Quito; dagegen haben wir hier besondere Abschnitte über *Chininum hypophosphoricum*, *Ch. tartaricum*, *Chinidinum* und Salze, *Absynthinum*, *Hieracium Pilosella*, *Xanthium spinosum* und *Calcaria sulfurica usta*.

Hieran schliessen sich als folgende Classe die *Remedia amara*, 5 an der Zahl, darunter neu eingeschaltet und bei Hagen fehlend: *Emilia ridigula*, eine Composite Guyanas, die von französischen Aerzten neuerdings empfohlen ist.

Hierauf folgen die *Stimulantia*, im Ganzen 26, unter diesen 4 neu hinzugefügte, bei Hagen fehlen die sehr wichtigen Capitel über Coca, Coaltar und Carbolsäure, insoweit letztere nicht bloss als Substitut des Kreosots in der modernen Pharmakologie eine Rolle spielt.

Die nun an die Reihe kommenden *Diuretica* (10) sind in allen drei Büchern gleich.

Bei den 9 *Evacuantien* fehlt die von Guibert nachgetragene *Magnesia lactica* bei Hagen, dagegen hat Letzterer besondere Abschnitte über *Magnesia boro-tartarica*, *Kali-Magnesia boro-tartarica*, Cathartin und Mannit. An diese Stelle wäre auch besser die von Guibert bei den Alterantien nachgetragene *Radix Podophylli peltati*, welche Hagen nicht aufgenommen hat, gerückt.

Unter den 4 als *Excitantia syst. muscul.* bezeichneten Stoffen sind 2, das Mutterkorn des Weizens und ein amerikanisches Wehen treibendes Mittel, *Caulophyllum thalictroïdes*, neu, beide fehlen bei Hagen.

Die 5 *Contrastimulantia*, wovon *Veratrum viride* in der ersten Auflage fehlt, sind in der zweiten und bei Hagen identisch; ebenso die *Emollientia* (2).

Den 6 in Guibert's beiden Auflagen enthaltenen *Adhaesivis* fügt Hagen noch *Cautschuk terebinthinatum*, *Caseïnum cum Calcaria usta* und *Charta oleata* hinzu.

Die 12te Classe umfasst in der neuen Auflage von Guibert 46 *Medicamenta alterantia*, von welchen 12 neu hinzugefügt sind. Bei Hagen fehlen davon *Natrum chloricum*, *Ferrum et Chininum jodatum*, *Bromoforme*, *Ammonium*, *A. jodatum*, *A. bromatum*, Thallium und Thalliumsalze, Alkalicitrate, *Fucus vesiculosus* und *Podophyllum peltatum;* hiervon ist *Ammonium* jedenfalls überflüssig und ebenso der Blasentang, welcher schon 1769 von Russel als Arzneimittel verwendet wurde; dagegen finden sich bei Hagen und nicht bei Guibert in besonderen Abschnitten *Hydrargyrum bijodatum et bichloratum cum Hydrarg. protochlorato*, *Calcium jodatum*, *Natrium bromatum*, *Hydrarg. perbromatum* und *Argentum muriaticum ammoniatum* und ausserdem im Anhange noch das *Lignum anacahuite*.

Von den 23 *Antispasmodicis* sind 8 neu; es fehlen davon bei Hagen *Hyraceum*, *Indigo*, *Actaea racemosa*, *Sarracenia purpurea*, *Selinum palustre*, *Peucedanum austriacum* und Anilin.

Zu den 19 in der ersten Auflage enthaltenen *Narcoticis* hat Guibert 3 Stoffe: *Bignonia catalpa*, Curare und die Calabarbohne, welche wir bei Hagen, und zwar die letzteren sehr ungern, vermissen, hinzugefügt; das *Oleum aethereum Aesculi Hippocastani* ist kein genügender Ersatz dafür.

Anaesthetica hat Guibert in der letzten Auflage 28, darunter ein neues; bei Hagen treffen wir noch *Chloruretum amylicum* und *Spiritus pyroxilicus* an.

Sehr überlegen ist Hagen in Bezug auf *Anthelmintica*; hier hat Guibert den 6 in der ersten Auflage abgehandelten 2 hinzugefügt, von welchen das *Kali picronitricum* bei Hagen sich nicht findet, dafür aber hat die deutsche Bearbeitung noch als besondere Artikel: *Hydrargyrum santonicum oxydulatum*, *Cornus Pannae*, *Semina Crescentiae Cujete*, *Semina cucurbitae*, *Nux Arecae catechu*, *Capsulae Schebti* und eine grosse Reihe neu eingeführter abyssinischer Bandwurmmittel.

In der letzten Classe sind die *Vesicantia* und *Caustica* zusammengefasst; bei Guibert beträgt ihre Zahl in der ersten Auflage 13, in der zweiten 15; bei Hagen vermissen wir *Cortex Passerinae Tartonrairae* und die Raupe von *Bombyx processionnea*, bei Guibert die durch Hagen hinzugefügten *Chloruretum Bromii* und *Acidum nitricum solidefactum*.

Die vorstehende Uebersicht beweist, dass wenn auch in der deutschen Bearbeitung einzelne und zwar nicht unwichtige Stoffe fehlen, welche Guibert in die zweite Auflage recipirt hat, doch in letzterer fast eben so viele von Hagen seinem Buche einverleibte Medicamente unberücksichtigt geblieben sind. In Bezug auf die erste Auflage ergiebt sich bei Guibert ein Zuwachs von etwa 50 neuen Artikeln, unter denen einzelne, z. B. die Coca, Calabarbohne, Carbolsäure, von grösserem Interesse sind. Ein weiterer Zuwachs von mehr als 50 Mitteln würde sich durch die von Hagen berücksichtigten, von Guibert jedoch in die zweite Auflage nicht aufgenommenen, so wie derjenigen neueren Medicamente, welche von beiden Schriftstellern übersehen sind, leicht herstellen lassen. In Bezug auf die von beiden Autoren nicht berücksichtigten Arzneimittel neueren Datums würden besonders die beträchtlichen Bereicherungen, welche von Nordamerika aus der Arzneischatz in den letzten Jahren erfahren hat, ein bedeutendes Contingent liefern. Ohne auf diese näher einzugehen, bemerken wir nur, dass die grossen amerikanischen Handbücher der *Materia medica* von Wood (*A treatise on therapeutics and pharmacology or Materia medica by George R. Wood. Philadelphia 1856*) und Stillé (*Therapeutics and Materia medica. A systematic treatise on the action and uses of medicinal agents, including their description and history. By Alfred Stillé. Second edition, revised and enlarged. Philadelphia 1864.*) besonders zur Vervollständigung der betreffenden Arbeiten benutzt werden können; auch hat W. Reil in seiner eben erwähnten „*Materia medica* der reinen Pflanzenstoffe" nach den 1855 in Newyork erschienenen *positive medical agents* eine Reihe amerikanischer reiner Pflanzenstoffe mitgetheilt, und von demselben Autor findet sich nach Wood eine Zusammenstellung der weniger bekannten amerikanischen Medicamente im Journal für Pharmakodynamik, Bd. 2. Heft 2. pag. 262. Guibert hat zwar manche aus Nordamerika zu uns gekommene Droguen in die zweite Auflage aufgenommen, z. B. *Podophyllum*, *Caulophyllum* und das indianische Pockenmittel *Saracenia*; es fehlt aber noch eine viel

grössere Anzahl, wie denn z. B. allein bei der Classe der *Adstringentia Rubus villosus* und *trivialis*, *Geranium maculatum*, *Geum rivale*, *Heuchera americana*, *Statice caroliniana* und *Diospyros virginiana* einzuschalten sein würden. Eine weitere Ausbeute, jedoch von geringerem Umfange, liefert die neue britische Pharmakopöe, aus welcher z. B. aus der Classe der Adstringentien die Früchte von *Aeglae adarmelos* (*Fructus belae*) hinzuzufügen sind. Ausserdem haben aber auch sowohl Guibert als Hagen einige in deutschen und französischen periodischen Schriften empfohlene neue Medicamente übersehen, von welchen wir nur aus den letzten Jahren auf einzelne aufmerksam machen wollen. Das wichtigste von allen dürfte das Narceïn sein, das nach der Empfehlung von Claude Bernard sich vielen Klinikern als bestes hypnotisch wirkendes Alkaloid des Opiums bewährt hat. Diesem zunächst stellen sich die Sulfite und Hyposulfite der Alkalien als Grundlage der antifermentativen Methode von Polli, welche besonders in Italien, Frankreich und England Anhänger fand, und die von Bernatzik physiologisch und therapeutisch geprüften Bestandtheile der Cubeben. Hieran reihen sich als nicht unwichtiges Vesicans das Cardol, als blutstillendes Mittel die von Piazza empfohlene Verbindung von Eisensesquichlorid und Kochsalz, das Nitroglycerin, die von Rodolfi gerühmte *Calcaria muriatica*, die von Derblich aus der dalmatinischen Volksmedicin in den Arzneischatz eingeführten Blätter des Olivenbaumes, die als besonders wirksames Antasthmaticum von M'Veach empfohlenen *Herbae Daturae Tatulae*, die *Laminaria digitata Lamour.*, von Sloan bei Stricturen u. s. w. angewendet, die *Radix Corniolae* (Nurtuak) als Ersatzmittel des Salep, das Arsentannat nach Gastinel's Empfehlung und das arsenigsaure Antimonoxyd nach Papillaud, die nesselnden Medusen nach Hunnius, die *Laix médicamenteux* von Bouyer, das Amylnitrit, ein eigenthümliches Anaestheticum nach Richardson, verschiedene Bromverbindungen, wie Bromlithium und Bromcadmium, von englischen Aerzten nach Art des Bromkaliums gegen Epilepsie und andere Neurosen verwendet, die *Paludina vivipara*, jetzt in Frankreich für Tuberculöse als Ersatz der gewöhnlichen Weinbergsschnecke besonders gemästet, übrigens wie viele andere Präparate der neueren französischen Pharmaceutik nichts als eine Spielerei.

Da ein genaues Eingehen auf die einzelnen Capitel des Guibert'schen Werkes uns zu weit führen würde, so heben wir nur einige Auslassungen hervor, welche uns von grösserem Interesse scheinen, insofern sie sich auch auf die deutsche Bearbeitung beziehen. So ist beim *Zincum tannicum* der Hauptempfehler dieses Mittels gegen Blenorrhoe, Dr. Th. Piderit in Valparaiso (vergl. Deutsche Klinik, 1855, No. 14.) unerwähnt gelassen. Derselbe Autor hat auch das *Plumbum tannicum* gegen Dysenterie empfohlen, was sowohl Hagen als Guibert übersehen haben.

Die *Paullinia* (Guarana) würde nach unserer Ansicht, wenn sie schon ursprünglich auch als adstringirendes Mittel empfohlen und angewendet ist, doch wegen des ihre Hauptwirkung begründenden Gehalts an Coffeïn zu diesem letzteren Stoffe besser zu stellen sein.

Bei *Ferrum aceticum* ist die Arbeit von Filippo Lussana (*Gaz. med. Lomb. 1863 u. 1864*) unerwähnt geblieben; bei den Mangansalzen fehlt die äussere Anwendung gegen Drüsengeschwülste nach Hoppe.

Die *Folia juglandis* sind mit Unrecht als neu eingeführtes Arz-

neimittel aufgenommen worden, indem sie schon im vorigen Jahrhunderte neben den Wallnussschalen in Gebrauch gezogen wurden; vergl. *Gottl. Frid. Spindler, praes. Büchner, de nuce Juglande ejusq. usu medica. Erf. 1743.* Erwähnt hätte auch noch werden sollen die Dissertation von *Guil. Nic. Koopman, de virtute medica foliorum Juglandis regiae in Scrophulosi. Trajecti ad Rhen. 1845.*

Bei der Malamborinde ist unberücksichtigt geblieben die hauptsächlichste Arbeit von Prof. Bacchetti in Pisa: *Sulla Scorza die Malambo. Firenze 1858.* Der von Guibert eingeschaltete Artikel über die Coca ist unseres Erachtens etwas dürftig ausgefallen, obschon wir nicht die übertriebenen Hoffnungen einzelner Autoren über den Nutzen theilen, welchen die Einführung dieses südamerikanischen narkotischen Genussmittels in den Arzneischatz bieten kann. Der interessante Aufsatz von E. v. Bibra (Reil's Journ. Bd. I. H. 4. p. 443), die Preisschrift von Montegazza, die Angaben von Schroff über Coca und Cocaïn, endlich die Studien von Fronmüller über Cocaïn (Prager Vierteljahrsschrift, 1863, Heft III. p. 109) scheinen an Guibert spurlos vorüber gegangen zu sein. Die neueren chemischen Arbeiten über die Zusammensetzung des Cocaïns von Lossen sind ebenfalls unerwähnt geblieben. Bei dem Amylalkohol, welchen Guibert als neues Capitel unter die Stimulantien aufgenommen hat, finden sich leider nur Angaben über die Wirkung bei Phthisis nach amerikanischen Quellen; die wichtige Anwendung, welche Magnus Huss, der bekannte Monograph des Alkoholismus, gegen das Zittern der Säufer von dem *Fermentoleum solani* gemacht hat, wird mit keiner Silbe gedacht, und gerade wegen dieser hätte das Mittel Aufnahme finden müssen. Ebenso scheinen die physiologischen Arbeiten über den Amylalkohol Guibert entgangen zu sein. Die ersten Experimente mit diesem Stoffe sind nicht an der von ihm angegebenen Stelle veröffentlicht, sondern rühren von Deutschen her; diesen, von Mitscherlich und Fürst angestellten Versuchen schliesst sich aus neuerer Zeit eine sehr sorgfältige französische Arbeit an, die im Jahre 1863 in Strassburg erschienene These von P. A. Cros: *Action de l'alcool amylique sur l'organisme.*

Narcissus pseudonarcissus ist mit Unrecht zu den neuen Medicamenten gezählt, was um so auffallender ist, da im Texte selbst die aus dem Anfange dieses Jahrhunderts datirenden Arbeiten von Loiseleur und Lejeune citirt sind. Beim Anilin ist die Broschüre von Sonnenkalb über Anilin und Anilinfarben unbenutzt geblieben; ausserdem hätten in Bezug auf die toxischen Eigenschaften Knaggs, Letheby, Daendlicker und Charvet Berücksichtigung verdient.

In Bezug auf das Solanin haben Guibert und Hagen die interessante Arbeit von Zwenger und Kind, welche diesen Stoff gewissermassen als einen Uebergang von den Glykosiden zu den Alkaloiden erscheinen lässt, unberücksichtigt gelassen; in der neuen Auflage von Guibert fehlen auch die Angaben, welche Julius Clarus schon im Jahre 1857 über die physiologische Wirkung des Solanins und der Dulcamara gemacht hat. Hinsichtlich des Aconitins vermissen wir bei Guibert sowohl die Versuche Schroff's mit dem *Aconitine pure* von Morson, als die im Jahre 1864 veröffentlichten physiologischen und therapeutischen Experimente von Hottot und Gubler mit einem von dem Ersteren nach einer neuen Methode dargestellten Aconitin, das selbst das Morson'sche noch bedeutend an Giftigkeit übertrifft; überhaupt sind die Wir-

kungsdifferenzen des deutschen und englischen Aconitins nicht in genügender Weise dargelegt. Der neu hinzugefügte Artikel über Curare ist ziemlich mangelhaft ausgefallen. Die verschiedenen Arten des amerikanischen Pfeilgiftes, die bezüglich ihrer Abstammung und der Stärke ihrer toxischen Wirkungen wesentlich von einander abweichen, scheinen Guibert unbekannt geblieben zu sein. Die Arbeiten von Heintz über das Curarin und selbstverständlich auch die allerneueste von Preyer und Claude Bernard sind nicht erwähnt. Die über die Behandlung des Tetanus mit Curare angeführten Thatsachen sind keineswegs erschöpfend; einen viel genaueren Catalog der hierher gehörigen Fälle haben 1863 Moroni und F. dell' Acque in ihrer grösseren Arbeit über amerikanisches Pfeilgift (*Annal. univers. di medicina, Oct. — Dec.*) geliefert, in welcher mit statistischen Gründen der Werth des Mittels für die Behandlung des Tetanus dargelegt wird. Auch bei der Calabarbohne hat Guibert einzelne Aufsätze, wie z. B. von Bacchetti und Regnoli, unberücksichtigt gelassen.

Wir erwähnen noch als eine sehr wesentliche Vervollständigung der zweiten Auflage des Guibert'schen Handbuches ein reichliches alphabetisches Sachregister, welches übrigens auch in entsprechender Weise schon von Hagen der deutschen Bearbeitung hinzugefügt ist.

Beide Bücher, sowohl das Guibert'sche als das Hagen'sche, behandeln übrigens die pharmakognostischen und chemischen Verhältnisse der neuen Droguen in einer Weise, dass sie für den Pharmaceuten in hohem Grade brauchbar sind und dass er Vieles in ihnen findet, was in den neueren Handbüchern der Pharmakognosie und pharmaceutischen Chemie noch nicht Aufnahme gefunden hat. Aus diesem Umstande rechtfertigt sich gewiss die Besprechung des Buches in diesen Blättern, da Guibert's Arbeit ebensowohl für den Pharmaceuten wie für den Arzt berechnet ist.

Theod. Husemann.

Verhandlungen des naturhistorischen Vereins der preussischen Rheinlande und Westphalens. Herausgegeben von Dr. Andrä, Secretair des Vereins. 22. Jahrgang, dritte Folge. 2. Jahrg. Erste Hälfte. 1865. Bonn, in Commission bei Max Cohen & Sohn. Zusammenstellung des Inhalts nebst einigen Bemerkungen.

Correspondenzblatt No. I. pag. 1—40 findet sich das Verzeichniss der Mitglieder; dann folgen Beiträge zur Histologie der Pflanzen von L. Dippel in Idar, nebst 1 Tafel Abbildungen: die milchführenden Zellen der Hollunderarten. Fig. 1 u. 2: Quer- und Längsdurchschnitt des jüngsten Internodiums von *Sambucus nigra* im Herbste. Fig. 3—4: die gleichen Durchschnitte aus dem Marke desselben Internodiums. Fig. 5: Querdurchschnitt einer weiteren Zelle aus dem Marke. Fig. 6: eine ältere Bastzelle mit erhärtetem, schwärzlich gefärbten, an der Wand haftenden Inhalte. Fig. 7—8: Querschnitt aus der Rinde eines älteren Zweiges. Fig. 9: Partie eines tangentialen Längsschnittes durch die Rinde eines älteren Zweiges. Fig. 10—14: verschiedene Formen der Bastzellen aus

dem Marke mit verschiedenen starken Verdickungsschichten. Figur 15: radialer Längsschnitt aus dem Marke, welcher eine etwas entfernt von dem Gefässbündel gelegene Bastzelle getroffen hat. Fig. 16: eine macerirte Bastzelle (Endstück) nebst anliegendem Parenchym aus der Nähe des Gefässbündels. Fig. 17: Endstück einer stärker verdickten Bastzelle. Fig. 18: eine sehr stark verdickte Bastzelle aus dem Marke, deren Inhalt, stark erhärtet, gleichsam eine innere Haut bildet. Fig. 19: Endstück einer isolirten Bastzelle. Die Figuren sind schön ausgeführt.

Pag. 10—26 folgt nun eine umfassende Zusammenstellung der Flora von Winterberg bei Arensberg von A. Ehlert. Von Dr. v. d. Marck in Hamm veranlasst, benutzte der Verf. seinen Aufenthalt daselbst, diese Flor einer genaueren Durchsicht zu unterwerfen, wie es bisher geschehen ist. In das herangezogene Gebiet fällt die Umgebung der Stadt Winterberg, so weit sie nicht über 1 Stunde entfernt ist, indem ihm seine Verhältnisse weitere Excursionen nicht gestatteten. Es beschränkt sich also diese Flora nur auf ein kleines, aber nichts desto weniger sehr interessantes, wie auch reichhaltiges Terrain. Es werden nun die dort beobachteten Pflanzen nach dem natürlichen System mit dem Bemerken vorgeführt, dass auch früher Dr. H. Müller in Lippstadt dieselbe theilweise in den Verhandlungen berücksichtigt habe.

Es folgen hier einige der selteneren Repräsentanten: *Ranunculus aconitifolius var. plantaginifolius*, *Trollius europaeus*, *Dentaria bulbifera*, *Geranium palustre*, *sylvaticum*, *Hypericum pulchrum*, *Genista anglica*, *Epilobium tetragonum*, *Circaea alpina*, *Chaerophyllum hirsutum*, *Centaurea phrygia*, *C. montana*, *Sonchus alpinus*, *Campanula latifolia;* am Astenberg *Digitalis purpurea*, *D. ambigua*, unter der gelbblüthigen fanden sich auch Exemplare mit orangerothen Blüthen; *Stachys alpina*, *Trientalis europaea*, *Thesium pratense*, *Betula davurica*, *Orchis albida*, *Platanthera viridis*, *Leucojum vernum*, *Lycopodium*, *Selago alpinum* und auf dem hohen Astenberg auch *L. complanatum* mit *Polypodium robertianum Hoffm.*, *Aspidium lobatum*, *Polystichium cristatum Roth* und *Asplenium viride* etc.

Pag. 26—30 veröffentlicht Herr Baumeister Schülke in Brilon ein Verzeichniss der Versteinerungen aus dem Lias von Bonenburg mit 105 Nummern. Der Lias von der westphälischen Eisenbahn von Bonenburg bis Neuenherrse stimmt ungemein mit den gleichlagerigen Schichten Süddeutschlands, wie sie Hr. Prof. Quenstedt beschreibt. Diese Petrefacten sind der Hauptsache nach auf einem kleinen Terrain, meist nur an den Einschnitten der Eisenbahn etc. aufgefunden worden.

Pag. 31—62 findet man eine interessante und belehrende Beschreibung der Bryozoen-Schichten aus der Mastricher Kreidebildung, nebst einiger neuen Bryozoen-Arten aus der Mastricher Tuffkreide von J. C. Ubaghs in Valkenburg (Fauquemont) in einem Thale des Flusses Gené bei Mastricht. Nebst zwei sehr schön gezeichneten Tafeln mit Abbildungen der Mooskorallen und der neu aufgestellten Arten.

Pag. 63—160 in der 1sten Hälfte der Verhandlungen und von pag. 161—291 in der 2ten Hälfte finden wir nun von unserem sehr bewanderten, unermüdlichen Forscher und scharfsichtigen rheinischen Botaniker Dr. Wirtgen in Coblenz eine in jeder wissenschaftlichen Beziehung umfassende Arbeit: „Ueber die Vegetation der hohen und vulkanischen Eifel“. Man muss erstaunen über die

Ausdehnung und Genauigkeit dieser sehr interessanten Untersuchungen, jener bis jetzt noch unvollständig bekannten Gegenden, in Hinsicht ihrer botanischen Schätze. Es erforderte die Bearbeitung dieses Werkchens in allen seinen Theilen nach unserer Ansicht eine seltene Ausdauer, besonders da dem Verf. Zeit und Mittel beschränkt waren, und wir wollen ihm gern glauben und wissen auch, dass er seit 30 Jahren unermüdlich daran geschafft hat.

Wir können hier diese ausgedehnte Arbeit nur in den Hauptabschnitten wiedergeben, um einen allgemeinen Ueberblick der ganzen Arbeit zu erhalten: Einleitung.

Erster Abschnitt. Allgemeine Uebersicht des Landes; pag. 66—94. 1) die orographischen Verhältnisse; 2) die geognostischen Verhältnisse; 3) die hydrographischen Verhältnisse; a) die fliessenden Gewässer der Eifel, b) die Maare der Eifel.

Zweiter Abschnitt. Die klimatischen Verhältnisse der Eifel; pag. 94—137.

Dritter Abschnitt. Von dem Einfluss des Klimas und des Bodens auf die Vegetation; von pag. 137—198.

1) Einfluss des Klimas, mit Angabe der Pflanzen, besonders mehrerer Höhenzüge und Puncte; a) Vegetation der Nürburg, b) Vegetation des Errensberges (Lava); d) Vegetation des hohen Kalberges (Basalt).

2) Der Einfluss der geognostischen Verhältnisse auf die Vegetation; pag. 149—162. a) die kalksteten und kalkliebenden Pflanzen der Eifel; b) die den Kalk meidenden Pflanzen der Eifel.

3) Vegetation der Maare, mit Angabe der Pflanzenarten.

Vierter Abschnitt. Ueber die landwirthschaftlichen Verhältnisse der Eifel; pag. 178. a) Ackerbau und Culturpflanzen; b) Wiesen und die Pflanzen, welche auf Wiesen mit Berücksichtigung ihrer geognostischen Unterlagen wachsen; c) Gärten und Obstcultur; d) Weinbau; e) Wälder.

Fünfter Abschnitt. Systematische Uebersicht und Aufzählung der in der hohen und vulkanischen Eifel wachsenden Gefässpflanzen, nach dem natürlichen Systeme geordnet, mit Fundorten, Blüthezeit, Ausdauer und sonstigen Bemerkungen versehen.

I. Dicotyledonen. A. Polypetalen, p. 199—223. a) Thalamifloren. Fam. 24; Genera 87 und Species 201. b) Calycifloren. Fam. 25; Genera 106 und Species 224.

B. Monopetalen, pag. 224—242. a) Calycanthen. Fam. 7; Genera 63 und Species 175. b) Corollifloren. Fam. 23; Genera 68 und Species 175.

C. Apetalen. Fam. 14. Genera 32 und Species 92.

II. Monocotyledonen. Fam. 15; Genera 79 und Spec. 238.

III. Gefäss-Cryptogamen. Fam. 4; Genera 12 und Species 33.

Unter diesen für die Eifel aufgeführten Pflanzen befinden sich 90 cultivirte oder verwilderte Arten und 109 Baum- und Straucharten.

Erster Anhang; pag. 258. Verzeichniss der in dem Gebiete aufgefundenen Brombeersträucher, nach Weihe's und Ph. J. Müller's Principien zusammengestellt; es werden 51 Rubus-Arten, theils neue und theils schon bekannte Species mit ihren Fundorten nebst Bemerkungen vorgeführt.

Zweiter Anhang; pag. 260. Hier sind in einer statistischen Uebersicht die Familien der Blüthenpflanzen mit der Artenzahl für jede Familie nochmals zusammengefasst.

Sechster Abschnitt; pag. 262. Hier finden sich noch einige wissenschaftlich anziehende Vegetationsbilder aus der Eifel: 1. aus der Schnee-Eifel; 2. von Gerolstein; 3. Plateau von Kempenich; 4. die Roxberger Haide.

Siebenter Abschnitt; enthält von pag. 280—291 zum Schluss ein Verzeichniss der Eifeler Pflanzennamen, wie sie in dem dortigen Volksmunde gebräuchlich sind.

In der zweiten Hälfte der Verhandlungen des Jahrgangs 1865, pag. 193, beschreibt Herr Dr. Müller in Lippstadt ein neues Laubmoos Westphalens vom Ziegenberge bei Höxter.

Dieses neue *Trichostomum* entdeckte im Sommer 1864 der für die Pflanzenkunde Westphalens rühmlichst bekannte Herr Superintendent Beckhaus. Nachdem die Ansichten über die Stellung im Systeme und die muthmassliche Abstammung erörtert, wird das Moos folgendermassen charakterisirt:

Trichostomum pallidisetum H. Müller. Monoicum. Dense caespitosum, cespides 2—8 mm. alti, laete virides. Planta gracilis, magnitudine et habitu illi Trichost. crispuli proxima. Folia infima dissita, minuta, cauli adpressa, comalia patentia et erecta patentia, lineali lanceolata et linealia, margine apicem versus plus minus in curvo, rarius recto, costa in mucronem excedente; perichaetialia tria ovato lanceolata, erecta, laxe vaginantia. Flores masculi gemmiformes in foliorum axillis reconditi, foliis involucratibus ovato acuminatis costatis. Capsula in pedicello erecto pallide straminea, sicco dextrorsum torto erecta, ovali oblonga et subcylindrica. Annulus simplex. Operculum longe et oblique rostratum. Peristomii sentes inaequales. Habitatio in rupibus calcarearum fissuris. Fructuum maturitas Junio et Julio.

Bericht über die 22ste Generalversammlung des Vereins in Aachen 1865, in der zweiten Hälfte der Verhandlung.

Correspondenzblatt No. 2. pag. 41. Nachdem die geschäftlichen und dahin gehörenden Gegenstände abgemacht waren, eröffnete (p. 45—55) Herr Ignatz Beissel die wissenschaftlichen Mittheilungen mit einem sehr anziehenden Vortrage über die Organismen der warmen Quellen in Aachen und Burtscheid. Diesen organischen Stoff, welcher sich in den meisten Schwefelthermen vorfindet, nannte man wegen seiner Aehnlichkeit mit Eiweiss *Glairine* oder *Baregine.* Als sich nun später bei genaueren Untersuchungen die schon lange bestehende Vermuthung bestätigte, dass diese Schleimmassen wesentlich durch Zersetzung der im Wachsthum behinderten Organismen sich gebildet, wohl niemals aber ohne deren Vermittelung aus dem Thermalwasser abgeschieden werden konnte, begann der Redner die in den Thermen von Aachen und Burtscheid vorkommende Glairine zu untersuchen, sie mit denen in den Schwefelthermen vorkommenden Pflanzengebilden zu vergleichen und ist hierbei bis jetzt immer zu den von andern Forschern ausgesprochenen bekannten Resultaten gekommen. Der Redner glaubt, es dürfte den Anwesenden nicht ohne Interesse sein, die frisch gesammelten Organismen der Aachener und Burtscheider Thermalquellen, von denen er nicht zweifelt, dass sie zur Bildung des genannten Stoffes die Veranlassung geben, in ihren Formen in grosser Menge lebend zu sehen: er zeige dieselben vor, um diese mit den von ihm angefertigten Zeichnungen zu vergleichen, besonders für diejenigen Herren, welche meist nur in getrocknetem Zustande zu untersuchen Gelegenheit hätten. Zum eigentlichen Zweck des Vortrages übergehend, legte Herr Beissel

der Versammlung mit einleitenden Worten zuerst die Zeichnungen von 7 verschiedenen Diatomeen-Arten vor, welche sich sowohl an den Pflanzen der letzten Burtscheider Quellen, wie auch zeitweise in den seichten Lachen fanden, welche sich bei dem Bau des Kaiserbades bildeten.

Nachdem der Redner die einzelnen Quellen angegeben, beschreibt derselbe die darin vorkommenden Algenarten. 1. *Protococcus thermalis Kütz.* Sp. Alg. Tab. ph. V. 2. *Palmella flava Lenormand Kütz.* Sp. Alg. Tab. ph. T. 11. F. V. 3. *Phormidium membranaceum Kütz.* Sp. Alg. p. 253. Tab. ph. T. 46. F. II. 4. *Symphyotrix fragilis Kütz.* Sp. Alg. p. 260. Tab. ph. I. T. 51. F. III. 5. *Leibleinia Juliana Kütz.* Sp. Alg. p. 276. Tab. ph. I. T. 32. F. IV.; und als letzte Pflanze legte der Redner eine *Ulothrix*-Art vor, welche nur an Stellen gefunden wird, wo Licht und Luft unbehindert einwirken können. Der Vortragende schliesst mit der Bemerkung, dass dieses die bis jetzt aufgefundenen organischen Gebilde der Thermen von Aachen und Burtscheid seien; ist aber doch der Ansicht, dass es fortgesetzten Untersuchungen gelingen würde, noch mehrere Formen aufzufinden, welche die Entwickelungsgeschichte dieser merkwürdigen Gebilde immer mehr aufdecken würde u. s. w.

Pag. 55. Herr Dr. Wirtgen legte der Versammlung Formen und Varietäten von *Helianthemum Chamaecistus apenninum* (*polifolium Koch*), von *Alsine media L.*, so wie auch von *Digitalis* in verschiedenen Formen und Hybriden vor und besprach ihr Vorkommen und ihre Merkmale. Zum Schluss wendete sich der Vortragende mit einigen Worten an die Lehre über die Darwin'sche Transmutation, für die er in seinen Erfahrungen, die auf 45 Jahre zurückgehen, keine Belege finden kann. Er hat zahlreiche hybride Pflanzen sich entwickeln und wieder verschwinden sehen; er hat eigentliche Hybride nie fruchtbar gefunden; er hat viele Arten in zahlreichen Formen sich auflösen sehen, die bis an die äussersten Grenzen der specifischen Unterscheidung gingen; dass aber eine Species sich in eine andere umgewandelt hätte, oder auch nur eine Andeutung dazu, davon sei ihm nie und nirgends Ueberzeugung geworden u. s. w.

Pag. 56. Herr Dr. Debey hielt einen eingehenden Vortrag über die Altersbestimmung des Aachener Sandes und übergab dann schliesslich noch ein von Hrn. Reg.-Rath Stiehler verfasstes Manuscript mit dem Titel: „Ursprung der Tertiärflora Europas", mit dem Wunsche, dieses in den Verhandlungen des Vereins zu veröffentlichen.

Pag. 58. Herr Dr. Marquart in Bonn spricht über Nitroglycerin, dessen Darstellung und dessen Wirkung beim Sprengen im Vergleich gegen Schiesspulver. Nach dem Redner besteht die Darstellung im Allgemeinen in dem Behandeln von syrupdickem Glycerin (Glyceryloxydhydrat $= C^6H^5O^3,3HO$) mit einem Gemisch von 2 Th. *Acid. sulfuric. concentr.* und 1 Th. *Acid. nitric. concentr.* und wird in den neuesten Lehrbüchern der Chemie als salpetersaures Glyceryloxyd $= C^6H^5O^3, 3NO^5$ beschrieben. Wenn man die explodirende Wirkung des Nitroglycerins mit der des Schiesspulvers theoretisch vergleicht, so ergiebt sich, dass das Volumen 13mal so viel und dem Gewichte nach 8mal so viel Kraft besitzt, als das Schiesspulver. Derselbe Redner kommt nun nochmals auf das in einer früheren Versammlung besprochene Magnesium-Metall als Beleuchtungsmaterial zurück und zeigte eine Magnesium-Lampe

vor, welche bei der Beleuchtungsprobe eine ausserordentliche Helle verbreitete.

Pag. 60. Herr Prof. Dr. Heis aus Münster sprach über den am 2. Mai 1864 zu Buschhof bei Jacobstadt in Kurland gefallenen Meteorstein, von welchem er ein Stück vorzeigte. Derselbe Redner gab dann noch einen kurzen Bericht über Sternschnuppen und Feuerkugeln der letzten 25 Jahre und sprach sich ganz entschieden für den kosmischen Ursprung derselben aus.

Herr Dr. Victor Monheim aus Aachen verbreitete sich in einem Vortrage über die Beschaffenheit der Gase in der Kaiserquelle zu Aachen, welche derselbe im Verein mit Hrn. Dr. Lersch und Hrn. Dr. Wings vor nicht langer Zeit untersucht hatte.

Pag. 62. Herr wirkl. Geh. Rath v. Dechen legte die drei letzten Sectionen der geologischen Karten der Rheinprovinz und der Provinz Westphalen vor: Perl, Wetzlar und Kreuznach, und begleitete sie mit erläuternden Bemerkungen.

Pag. 67. Herr Prof. Dr. Förster aus Aachen hatte einen Theil seiner ausgezeichneten Sammlung von parasitischen Hymenopteren zur Ansicht ausgestellt und berichtete über die Lebensweise dieser kleinen Thierchen, wie über ihre Bedeutung in der Natur.

Herr Dr. Bach aus Boppart sprach über die Farnkräuter der preuss. Rheinprovinz, indem ihm die Eintheilung derselben nicht ganz entspreche; er bemerkte zugleich, dass der Name *Polystichum Callipteris Wilm.* von De Candolle bereits an eine andere Art vergeben worden und schon früher von Prof. Alex. Braun als *Var. elevatum* zu *P. spinulosum* gezogen sei.

Herr Dr. v. d. Marck aus Hamm legte die 3te und 4te Lieferung der westphälischen Laubmoosflora von Dr. H. Müller vor und bemerkte, dass mit der 5ten und 6ten Lieferung das Werk seinen Abschluss finden würde. Derselbe Redner spricht nun über seine weiteren Untersuchungen der Krebse und Fische aus den Sendenhorster Schichten u. s. w.

Pag. 68—79. Herr Lasard aus Minden hält einen eingehenden Vortrag über die Steinkohlenbildung, mit Autoritäten und Citaten belegt, und bekämpft die Ansichten des Hrn. Med.-Raths Dr. Mohr in Bonn über denselben Gegenstand.

Pag. 84. Herr Prof. Landolt aus Bonn zeigte am Schlusse der Mittheilungen noch das von Frankland entdeckte Zinkäthyl vor und besprach dessen Selbstentzündlichkeit an der atmosphärischen Luft.

Pag. 86—100 finden sich Beiträge von Hugo Riese in Altenburg bei Aachen zur Kenntniss einiger Zinkmineralien, nebst den betreffenden Analysen.

1) Ueber die isomorphen Mischungen des Zinkcarbonats mit den Carbonaten des Eisens, Mangans, Magnesiums u. s. w.
2) Ueber die „Messingblüthe", ein in die Gruppe des Aurichalcits gehöriges Mineral, aus Sandanter in Spanien.
3) Ueber Moresnetit, ein neues Zinkoxyd-Thonerdesilicat vom Altenberg bei Aachen.
4) Zinkvitriol aus den alten Halden des Moresneter Grubenbetriebes.

Der Bericht über die am 9. October 1865 in Bonn abgehaltene Herbstversammlung des Vereins.

Den Hauptvortrag bei dieser Versammlung bildete die Begrün-

dung der verschiedenen Ansichten des Hrn. Lasard gegen Hrn. Med.-Rath Dr. Mohr über die Entstehung der Steinkohle, woran sich auch noch Hr. Dr. Andrä aus Bonn betheiligte; von pag. 102 bis 138.

Pag. 138. Herr Prof. Landolt zeigte einige Versuche über die Entzündungstemperaturen explosiver Gasgemische. Gemenge verschiedener brennbarer Gase mit Sauerstoff oder atmospärischer Luft erfordern bekanntlich eine sehr ungleiche Erhitzung, um sich zu entzünden. Während Wasserstoffgas, Kohlenoxyd- oder Grubengas erst durch einen bis zum Glühen erhitzten Körper zur Verbrennung gelangen; liegt dagegen die Entzündungstemperatur des Schwefelkohlenstoffdampfes viel tiefer u. s. w.

Pag. 139. Herr Dr. Wirtgen berichtete über den Hundsrücken, dessen Höhenzüge, Eintheilung und allgemeine Beschaffenheit; ging dann zur Betrachtung des Idar-Plateaus und dessen Vegetationsverhältnisse über.

Pag. 140. Herr Med.-Rath Dr. Mohr entwickelte in einem eingehenden Vortrage die Resultate seiner Untersuchungen über die Natur der natürlichen, auf nassem Wege entstandenen Silicatgesteine und der in Vulkanen durch örtliche Schmelzung veränderten.

Pag. 141. Herr wirkl. Geh. Rath Dr. v. Dechen legte Stücke eines schwarzen kohlenhaltenden Schiefers vor, welche aus den Schichten des Unter-Devon (Coblenzer Schichten) im Kyllthale bei Birresborn aufgefunden; bemerkte dabei, dass das Vorkommen ähnlicher schwarzer Schiefer im Bereiche des Unter-Devon an vielen Puncten vergebliche Versuche nach Steinkohlen veranlasst u. s. w.

Pag. 142 findet sich ein Auszug einer Abhandlung „über die Muskelkraft der Insekten", mitgetheilt vom Verf. Dr. Felix Plateau. Die vollständige Arbeit ist im *Bullet. de l'Acad. Belgique, 2. Sér. Tom. XX.* abgedruckt. Die Kraft ist im Gramm-Gewichte berechnet und von mehreren Insekten aus verschiedenen Familien beim Ziehen, beim Schieben und beim Fliegen genommen, mit Berücksichtigung der bei den Versuchen mitwirkenden oder behindernden Verhältnisse u. s. w.

Sitzungsbericht der niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn; in der ersten Hälfte dieser Verhandlungen von pag. 1—64 und in der zweiten von pag. 56—180. Da diese Sitzungsberichte ihrer Zeit zum grösseren Theile in der Kölnischen Zeitung veröffentlicht worden, so folgt hier nur ein Verzeichniss der wichtigsten Vorträge, um den reichhaltigen Inhalt des Jahrganges 1865 übersehen zu können.

Pag. 1. Prof. vom Rath: Uebersicht der geognostischen Verhältnisse von Toskana.

Pag. 4. Geh. Rath Nöggerath: über Bernstein von Lemberg.

Pag. 9. Dr. Andrä legt das erste Heft seiner vorweltlichen Pflanzen aus dem Steinkohlengebirge von Rheinland und Westphalen vor.

Pag. 12. E. Coemans: Mittheilungen über die Durchsuchungen der Knochenhöhlen in Belgien.

Pag. 62. Th. Wolf: über vulkanische Bomben von Schweppenhausen und vom Laacher See.

Pag. 71. Prof. vom Rath: der Zustand des Vesuvs den 3ten April 1865.

Pag. 77. Med.-Rath Dr. Mohr: neue Ansichten über die Entstehung der Kalkgebirge aus dem Meerwasser. Nach dem Redner enthält das Meerwasser $3^1/_2$ Proc. feste Salze und in diesen finden sich 4,617 Proc. schwefelsaurer Kalk, den wir hier im wasserleeren Zustande Gyps nennen wollen. Multiciplirt man nun nach seiner Ansicht beide Verhältnisse mit einander, so findet man, dass das Meerwasser in 1000 Gewichtstheilen $1^2/_3$ Theile Gyps enthält. Bei der sehr mässigen Annahme von 2000 Meter mittlerer Meerestiefe berechnet sich aus obigem Gypsgehalt eine Menge von 1676 Billionen Kilogrammen und bei dem specifischen Gewichte des Gypses von 2,9 eine Masse von 578 Billionen Cubikmeter. Diese Menge entspricht einem Würfel von 11 Meilen Kante oder 1331 Cubikmeilen Inhalt und diese würden 1051 Meilen Kalkgebirge geben können etc. Um seine Ansicht noch weiter zu begründen, geht der Redner auf die Umbildungen der noch in dem Meerwasser enthaltenen Bestandtheile und Stoffe über und berücksichtigt dabei besonders das Pflanzen- und Thierleben etc.

Pag. 88. Med.-Rath Dr. Mohr sprach über den Kreislauf der phosphorsauren Verbindungen auf der Erde mit Fortsetzung p. 95.

Pag. 96. Ueber das Vorkommen des Jods im Phosphorit von Limburg.

Pag. 111. Med.-Rath Dr. Mohr: Entgegnung auf die Angriffe des Hrn. Lasard (Correspondenzblatt) in Beziehung seiner Ansicht der Steinkohlenentstehung.

Pag. 123. Dr. Andrä: Entgegnung auf die von Hrn. Dr. Mohr versuchte Deutung seiner Schmelzversuche mit Gefässpflanzen-Steinkohlen. Der Stickstoffgehalt der Steinkohlen wird besprochen.

Pag. 52. Herr Prof. Albers veröffentlicht seine Versuche mit der Calabarbohne (*Ordeal-bean*) von *Physostigma venenosum*, ebenso mit dem Physostigmin von Merk dargestellt etc. 1) Die Pupille blieb meistens unverändert; 2) eine über alle Glieder verbreitete Lähmung erschien bei Anwendung des Physostigmins nicht wie bei andern narkotischen lähmenden Stoffen; 3) die Lähmung des Herzens ist nicht Ursache des Todes bei diesem Giftstoffe. Nur grosse Gaben hatten eine Wirkung zur Folge, welche der des starken Alkohols und des Cyans einigermassen ähnlich waren.

Pag. 104. Dr. Freyer hält einen interessanten eingehenden Vortrag über Curare (*Wurali*), das sogenannte Pfeilgift der Eingeborenen Südamerikas, welches sie aus dem narkotisch-giftigen Safte mehrer dort einheimischen Brechnussbäume, wie *Strychnos guianensis Mart.*, *Str. toxifera Schomb.* und *Str. cogens Benth.*, bereiten und spricht über die Wirkung dieses Stoffes bei Thieren und Menschen u. s. w.

Dr. Löhr.

Hofbuchdruckerei der Gebr. Jänecke zu Hannover.

ARCHIV DER PHARMACIE.

CLXXVIII. Bandes drittes Heft.

I. Physik, Chemie, Pflanzenphysiologie und praktische Pharmacie.

Ueber die Zusammensetzung der molybdänsauren Salze der Alkalien;

von

Marc Delafontaine.

Mit Zusätzen von C. Rammelsberg.

Hr. Delafontaine hat es zum Zweck einer Arbeit über die Fluoxymolybdate mit Recht für nöthig gehalten, die bisherigen Angaben über die Zusammensetzung der molybdänsauren Alkalien zu revidiren, und Hr. Marignac hat die Krystallform derselben bestimmt. Indem ich hier einen Auszug der betreffenden Abhandlung *) gebe, füge ich meine eigenen Erfahrungen in diesem Gebiete hinzu.

Die Versuche von Svanberg, Struve und Zenker haben gelehrt, dass ausser den früher ausschliesslich angenommenen einfach und zweifach molybdänsauren Salzen, RO, MoO^3 und $RO, 2MoO^3$, auch noch andere Verbindungen vorkommen, wiewohl nicht diejenigen, welche bei den Wolframiaten gerade die häufigsten sind. Hr. Delafontaine findet jedoch, dass die aus früheren Analysen abgeleiteten Formeln $2RO, 5MoO^3$ und $4RO, 9MoO^3$ mit $3RO, 7MoO^3$ vertauscht werden müssen, wodurch die Analogie mit den Wolframiaten hergestellt wird.

*) Bibliothèque univ. et Revue suisse (Archiv des sc. phys. et nat.) T. XXIII.

Molybdänsaures Kali.

I. Einfach. $KO, MoO^3 + 5$ aq.

Hr. Delafontaine erhielt anstatt des von Svanberg und Struve beschriebenen Hydrats $2(KO, MoO^3) + aq$ dieses neue, indem er gleiche Atome Molybdänsäure und kohlensaures Kali zusammenschmolz und die concentrirte Auflösung freiwillig verdunsten liess.

Die Krystalle sind sechsgliederig, Combinationen eines sechsseitigen Prismas p, der Endfläche c und (häufig) eines Dihexaëders d, welches die Combinationskanten jener abstumpft.

			Berechnet	Beobachtet
d	Endk.w.	=	131° 2′	131° 0′
	Seitkw.	=	112 0	112 10
	Endk. : Axe c	=	37 56	
d : p		=	146 0	
d : c		=		*124 0

Hieraus folgt:

$$a : c = 0{,}7794 : 1.$$

Die Krystalle sind farblos, durchsichtig, oft ziemlich gross, leicht löslich in Wasser, und verlieren ihr Wasser bei 100°. Das entwässerte Salz schmilzt vor dem Glühen und bildet eine weisse, strahlige Masse. Aus kohlensaurem Kali treibt es keine Kohlensäure beim Glühen aus.

	Berechnet	Gefunden
Molybdänsäure	43,21	
Kali	29,02	
Wasser	27,77	27,22
	100.	

II. Siebendrittelfach. $3 KO, 7 MoO^3 + 4$ aq.

Dieses Salz ist das $4 KO, 9 MoO^3$ von Svanberg und Struve. Es wird am besten durch Abdampfen von Molybdänsäure mit etwas überschüssigem kohlensauren Kali und Behandlung des trocknen Rückstandes mit der zur Auflösung gerade erforderlichen Menge heissen Wassers erhalten. Nach dem Erkalten oder nach einigen Tagen setzt es sich in isolirten oder büschelförmig gruppirten Prismen ab.

Es sind zwei- und eingliedrige Krystalle, wegen der Streifung ihrer Flächen nur annähernd messbar. Sie sind mit denen des entsprechenden Ammoniaksalzes (des Salzes $2\,H^4NO, 5\,MoO^5 + 3$ aq Svbg. Str.) isomorph und die entsprechenden Winkel sind:

$o : b = 104^0\ 45'$
$n : b = 112\ \ 30$
$p : b = 121\ \ 50$
$n : o = 115\ \ 26$
$p : o = 119\ \ 10$

Das Salz verliert alles Wasser vor dem Schmelzen und kann im geschmolzenen Zustande stundenlang erhalten werden, ohne sein Gewicht zu ändern.

	Berechnet		Gefunden Mittel von 3 Analysen	Gefunden Svanbg.
$7\,MoO^3$	= 490	= 73,46	73,03	72,96
3 KO	= 141	= 21,14	21,23	21,19
4 aq	= 36	= 5,40	5,62	5,85
	667	100	99,88	100.

Svanberg's Analyse stimmt mit dieser Formel besser als mit der von ihm angenommenen.

Es wird durch Wasser in einfach- und dreifach-saures Salz zersetzt, von denen letzteres sich abscheidet, ist also vielleicht

$$(KO, MoO^3 + 2\,KO, 3\,MoO^3) + 4\text{ aq}.$$

III. Dreifach. $KO, 3\,MoO^3 + 3$ aq.

Es erscheint als eine voluminöse Fällung, sehr wenig in heissem Wasser löslich, und ist von den genannten Chemikern bereits beschrieben worden.

Molybdänsaures Natron.

I. Einfach. $NaO, MoO^3 + 2$ aq.

Feinschuppig, selten äusserst dünne rectanguläre oder rhombische Tafeln, jedoch nie Rhomboëder, wie Svanberg und Struve angeben.

Die Analyse gab 15,24 Procent Wasser (berechnet

15,1 Procent). Das wasserfreie Salz hat Zenker analysirt.

Ein von Gentele angegebenes Hydrat mit 10 At. Wasserstoff liess sich nicht darstellen.

II. Siebendrittelfach. $3 NaO, 7 MoO^3 + 22$ aq.

Es ist Zenker's $4 NaO, 9 MoO^3 + 28$ aq. Man erhält es durch Zusatz von wenig Salpetersäure zu einer Auflösung des vorigen, wobei es in klaren Krystallen sich absetzt, während die späteren bei freiwilligem Verdunsten fast opak sind. Die zwei- und eingliedrigen Krystalle sind von Zenker gemessen worden *). Sie lassen sich ohne Zersetzung umkrystallisiren, halten bei 100^0 1 At. Wasser zurück, verlieren dasselbe bei 200^0 und geben einen schmelzbaren, in Wasser allmälig sich lösenden Rückstand.

Zenker's Analysen haben gegen 1 At. Basis 2,31 bis 2,38 At. Säure gegeben, im Mittel 1 : 2,33 oder 3 : 7. Delafontaine fand 25,07 — 25,14 Proc. Wasser. Es ist also klar, dass die jetzige Formel an die Stelle der früheren treten muss.

	Berechnet		Gefunden D.	Gefunden Z.
$7 MoO^3$	= 490	= 62,74		62,58
$3 NaO$	= 93	= 11,91		12,39
22 aq	= 198	= 25,35	25,11	25,00
	781	100		99,97.

Molybdänsaures Ammoniak.

I. Einfach. H^4NO, MoO^3.

Ein wenig beständiges Salz, dessen Form, früher schon von Marignac beschrieben, zwei- und eingliederig ist **).

II. Siebendrittelfach. — *a*) Mit 4 At. Wasser.

$3 H^4NO, 7 MoO^3 + 4$ aq.

Dies ist das längst bekannte und gewöhnlich sich

*) S. mein Handbuch der kryst. Chem. S. 191.

**) S. meine „Neueste Forschungen in der kryst. Chemie", S. 96.

bildende Salz, selbst bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak. Die Krystalle sind oft ziemlich gross, gestreift, mehr oder weniger opak, bisweilen schwach bläulich gefärbt. Seine Form ist bekanntlich zwei- und eingliederig *) und von Haidinger, später von Marignac und von vom Rath **) bestimmt worden. Ich lege im Nachfolgenden die sorgfältigen Messungen des Letzteren der Berechnung zum Grunde.

Die beobachteten Flächen sind:

	v. Rath	
o =	o =	a : b : c
n =	n =	a′ : b : 2c
l =	p =	a : b : ∞c
s =	p^3 =	a : 3b : ∞c
a =	a =	a : ∞b : ∞c
b =	b =	b : ∞a : ∞c

	Berechnet.	Beobachtet. Rath	Marignac	Haidinger
p : p an a =		*115° 37′		109° 10′
b =	64° 23′	64 28		
p : a =	147 48	147 55		
b =	122 12	122 6	122—123°	
p^3 : p^3 an a =	156 17	156 2		
b =	23 43			
p^3 : a =	168 8			
b =	101 51	102 4	99° 0′	
p =	159 39	159 39		159 50
o : o =		*150 26	150 24	
o : b =	104 47	104 48	104 48	
p =		*119 38		
n : n =	133 4	133 3		133 18
n : b =	113 28	113 32	113 45	
p =	137 20	137 0	137 10	
o =	115 23	115 37	115 59	

Marignac führt noch einige andere Flächen an.

*) Neueste Forschungen in der kryst. Chemie, S. 96.

**) Poggend. Annalen. Bd. 110. S. 101.

Das Axenverhältniss ist:

$$a : b : c = 0{,}6297 : 1 : 0{,}2936$$
$$o = 88^0\ 48'.$$

Die Flächen p und p^3 sind vertical gestreift, ein p^3 ist oft herrschend und macht die Krystalle tafelartig; b, die Spaltungsfläche, hat Perlmutter- oder Seidenglanz. In der Endigung herrscht o, während n oft nur schmale Abstumpfungen der Kanten o/p^3 bildet oder fehlt; beide Augitpaare sind glatt und glänzend.

Die Messungen in der Horizontalzone lassen starke Polyëdrie erkennen.

Das Salz wurde früher für zweifach-molybdänsaures Ammoniak gehalten. Svanberg und Struve leiteten aus ihren Analysen die Formel $2\,H^4NO, 5\,MoO^3 + 3\,aq$ ab. Die bisherigen Bestimmungen sind:

	MoO^3	H^4NO	aq
Svbg. Str.	81,55		6,53
Berlin.	81,58		
Delffs.	80,81		
Marignac.	81,31	N 7,36 H 2,62	
H. Rose.	82,57 82,93		
Rg.	82,36*)		
Delafont.	81,35		
Mittel von 8 Best.)			5,94

Die Formel $3\,H^4NO, 7\,MoO^3 + 4\,aq$, welche durch die Isomorphie des Kalisalzes verbürgt erscheint, fordert:

7 MoO^3	= 490	= 81,13
3 H^4NO	= 78	= 12,91
4 aq	= 36	= 5,96
	604	100.

b) Mit 12 At. Wasser:

$$3\,H^4NO, 7\,MoO^3 + 12\,aq.$$

---

*) Ohne Rücksicht auf den Trockenzustand des Salzes bestimmt.

Dieses Salz ist neu; Delafontaine und Marignac so wenig wie Svanberg und Struve erwähnen seiner. Ich erhielt es aus den Mutterlaugen des vorigen bei freiwilligem Verdunsten stets in kleinen, aber immer durchsichtigen, glänzenden Krystallen, welche dem zwei- und eingliederigen System angehören.

Es bildet gewöhnlich rechtwinklig vierseitige Prismen aus den Hexaïdflächen a und b, deren Kanten durch das rhombische Prisma p schief abgestumpft werden. In der Endigung finden sich zwei auf a aufgesetzte schiefe Endflächen; aus der Diagonalzone der einen, c, ein Flächenpaar q, während die Kanten zwischen der andern, $\frac{r'}{2}$ und einem hinteren p durch die Flächen o′ abgestumpft werden, welche zugleich mit jenen und dem einen q in eine Zone fallen, während die stumpfe Kante a q durch eine Fläche o abgestumpft wird, die mit a, q, o′ und andererseits mit $\frac{r'}{2}$, p eine Zone bildet.

Wir dürfen also o und o′ als das Hauptoctaëder, p als das erste, q als das zweite zugehörige Paar desselben ansehen.

$o = a : b : c$	$p = a : b : \infty c$	$a = a : \infty b : \infty c$
$o' = a' : b : c$	$q = b : c : \infty a$	$b = b : \infty a : \infty c$
	$\frac{r'}{2} = 2a' : c : \infty b$	$c = c : \infty a : \infty b.$

		Berechnet	Beobachtet
	o : o	= 141° 6	
	o′ : o′	= 130 22	
(seitl. Endk.)	o : o′	= 78 24	77° 40′
(Seitk.)	o : o′	= 114 11	
	p : p an a	= 129 0	
	b	= 51 0	50 15
	p : a	= 154 30	155 8
	b	= 115 30	115 29
	c	= 97 3	

	Berechnet		Beobachtet	
q : q an c =	108	52	109	40
b =	71	8	71	12
q : c =	144	26	145	0
b =			*125	34
a =	103	25	103	16
a : c =	106	35	196	50
a : $\frac{r'}{2}$ =			*115	50
c : $\frac{r'}{2}$ =			*137	35
o : a =	146	10	145	37
b =	109	27		
o : c =	131	39		
p =	145	24		
q =	137	15	137	12
o′ : a =	135	26	135	28
b =	114	49		
c =	114	10		
p =	148	47		
q =	121	9	120	0

Also: a : b : c = 0,49775 : 1 : 0,7461

o = 73° 25′.

Der Habitus ist ein zweifacher. Entweder prismatisch nach der Horizontalebene, oben und unten ausgebildet, meist aber nur ein p, ein o und ein o′ sichtbar; oder nach der Axe b verlängert, d. h. prismatisch nach den Flächen der Verticalzone a, c, $\frac{r'}{2}$, wobei die Parallele von c öfter fehlt und an dem aufgewachsenen Ende nur b und ein q zu sehen sind. Die Flächen geben zum Theil unsichere Bilder, daher die Messungen nicht immer richtig sind.

Das Salz ist minder schwerlöslich als das vorige; seine Lösung giebt aber beim Anschiessen durch Abkühlung fast nur Krystalle von letzterem. 0,982 hinterliessen 0,7 Mo-

lybdänsäure. — 1,77, mit Natronlauge destillirt, gaben 1,865 Ammoniumplatinchlorid = 0,2169 Ammoniumoxyd.

Hiernach enthalten 100 Theile:

			Berechnet	
Molybdänsäure	71,28	7 MoO^3	= 490	= 72,48
Ammoniumoxyd	12,25	3 H^4NO	= 78	= 11,54
Wasser		12 aq	= 108	= 15,98
			676	100.

Molybdänsaures Natron-Ammoniak

3 (NaO, H^4NO), 7 MoO^3 + 5 HO.

Delafontaine erhielt aus einer Auflösung von Molybdänsäure in kohlensaurem Natron, die zugleich molybdänsaures Ammoniak enthielt, durch Zusatz von Salpetersäure sehr kleine gestreifte Prismen von 53°, mit einer geraden oder fast geraden Endfläche, welche aus heissem Wasser sich umkrystallisiren liessen. Sie verloren beim Erhitzen 16,8 — 16,95 Proc. Wasser und Ammoniak; mit kohlensaurem Natron geschmolzen, trieben sie so viel Kohlensäure aus, dass davon auf 79,62 bis 79,76 Säure und 3,43 bis 3,45 Natron zu schliessen war. (Salz A.)

Bei einer wiederholten Bereitung wurde ein ähnliches Salz erhalten, an dem die betreffenden Winkel jedoch = 57° und 92° waren. Sie gaben 18,08 — 18,87 Wasser und Ammoniak, 76,91 — 77,65 Säure, 4,14 — 4,26 Natron. (Salz B.)

Die Berechnung der Säure und des Natrons gründet sich aber bloss auf die Annahme, diese Salze seien 3 RO, 7 MoO^3. Ist dies richtig, so ist das Salz A =

3 ($^7/_9$ H^4NO, $^2/_9$ NaO), 7 MoO^3 + 5 HO.

	Berechnet	
7 MoO^3	= 490	= 79,50
$^7/_3$ H^4NO	= 60,67	= 9,81
$^2/_3$ NaO	= 20,67	= 3,37
5 aq	= 45	= 7,29
	616,34	100.

Die Analysen des Salzes B gestatten keinen sicheren Schluss.

Es ist Hrn. Delafontaine nicht gelungen, kieselmolybdänsaure Salze zu erhalten, dagegen hat er sich mit den Fluoxymolybdaten eingehend beschäftigt und theilt vorläufig mit, dass das Kalisalz $KMo \left\{ \begin{matrix} O^2 \\ F^2 \end{matrix} \right. + aq$ mit dem entsprechenden Wolframiat isomorph, und dass das Zinksalz $ZnMo \left\{ \begin{matrix} O^2 \\ F^2 \end{matrix} \right. + 6\,aq$ dem Fluostannat, Titanat und Zirkoniat des Zinks und Nickels isomorph sei, ein neuer Beweis der Isomorphie von Sauerstoff- und Fluorverbindungen.

Die specifischen Gewichte einiger Vitriollösungen;

von
Dr. G. Th. Gerlach
in Kalk bei Deutz.

Im Anschluss an eine Reihe von Bestimmungen der specifischen Gewichte von Salzlösungen theile ich hier die specifischen Gewichte einiger Lösungen von schwefelsauren Metallsalzen mit, und zwar der Lösungen von Eisenvitriol, Manganvitriol, Zinkvitriol und Kupfervitriol.

Ohne vor der Hand in nähere theoretische Betrachtungen einzugehen, will ich nur bemerken, dass die specifischen Gewichte dieser Metallsalzlösungen sich in ihrem gegenseitigen Verhalten genau den ermittelten Gesetzmässigkeiten unterordnen, welche für die spec. Gewichte der Alkali- und Erdsalze aufgefunden wurden.

Um in dieser Beziehung einen Vergleich zu ermöglichen, wurden in der beifolgenden Tabelle die Beobachtungswerthe in ähnlicher Weise aufgeführt, als dies für eine grössere Reihe von Salzlösungen schon an anderem Orte geschah (vergl. die specifischen Gewichte der

gebräuchlichsten Salzlösungen bei verschiedenen Concentrationsgraden, von Dr. Th. Gerlach, Freiberg 1859).

Für praktische Zwecke sind die spec. Gewichte der Eisenvitriol- und Kupfervitriol-Lösungen nach dem Procentgehalte geordnet, in besonderen Tabellen ausgeworfen worden.

In nachstehender Tabelle enthält:

Colonne A. den Namen des gelösten Salzes, die Formeln und die Mischungsgewichte.

Colonne B. giebt das absolute Gewicht des gelösten krystallisirten Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung an.

Colonne C. giebt das absolute Gewicht des gelösten wasserfreien Salzes in 100 Gewichtstheilen der Lösung an.

$$\frac{\text{B} \times \text{Mischungsgewicht des wasserfreien Salzes}}{\text{Mischungsgewicht des krystallisirten Salzes.}}$$

Colonne D. giebt die Gewichtstheile des wasserfreien Salzes an, welche in 100 Gewth. Wasser gelöst sind. $\frac{C \times 100}{100 - C}$.

Colonne E. enthält die relative Anzahl der Aequivalente des wasserfreien Salzes, welche in 100 Gewichtstheilen Wasser gelöst sind;

$$\frac{\text{D} \times 100}{\text{Mischungsgewicht des wasserfreien Salzes.}}$$

Colonne F. enthält das beobachtete spec. Gewicht der Lösungen bei 15^0 C.

Colonne G. enthält das specifische Volumen der Lösung, wenn das Volumen eines gleich grossen Gewichtes Wasser = 100 gesetzt wird, also mit andern Worten die Grade nach Gay-Lussac's Volumeterscala.

A. Eisenvitriol.	B. $FeO,SO^3 + 7$ aq	C. FeO, SO^3	D. FeO, SO^3	E. Aequivalente	F. Spec. Gew. bei 15° C.	G. Volumetergrade
$FeO,SO^3 + 7$ aq	0	0,0	0,0	0,0	1,0000	100
Mischungsgewicht 139	5	2,734	2,811	3,698	1,0267	97,4
	10	5,468	5,784	7,611	1,0537	94,9
	15	8,201	8,934	11,755	1,0823	92,4
FeO,SO^3	20	10,935	12,277	16,155	1,1124	89,9
Mischungsgewicht 76	25	13,669	15,834	20,834	1,1430	87,5
	30	15,403	19,622	25,818	1,1738	85,2
	35	19,137	23,672	31,147	1,2063	82,9
	40	21,870	27,995	36,836	1,2391	80,7
Mutterlauge					1,24	

A. Manganvitriol.	B. $MnO, SO^3 + 4$ aq	C. MnO, SO^3	D. MnO, SO^3	E. Aequivalente	F. Spec. Gew. bei 15° C.	G. Volumetergrade
$MnO,SO^3 + 7$aq	0	0,0	0,0	0,0	1,0000	100
Mischungsgewicht 111,57	5	3,387	3,506	4,639	1,0320	96,9
	10	6,773	7,265	9,614	1,0650	93,9
	15	10,160	11,309	14,965	1,1001	90,9
MnO,SO^3 75,57	20	13,546	15,668	20,734	1,1363	88,0
	25	16,933	20,384	26,975	1,1751	85,1
	30	20,319	24,920	32,976	1,2150	82,3
	35	23,706	31,072	41,117	1,2579	79,5
	40	27,093	37,162	49,175	1,3038	76,7
	45	30,479	43,842	58,015	1,3495	74,1
	50	33,866	51,208	67,763	1,3986	71,5
	55	37,253	59,371	78,564	1,4514	68,9
Mutterlauge					1,45	

A. Zinkvitriol.	B. $ZnO, SO^3 + 7$ aq	C. ZnO, SO^3	D. ZnO, SO^3	E. Aequivalente	F. Spec. Gew. bei 15° C.	G. Volumetergrade
$ZnO,SO^3 + 7$ aq	0	0,0	0,0	0,0	1,0000	100
	5	2,805	2,886	3,584	1,0288	97,2
Mischungsgewicht 143,53	10	5,611	5,944	7,382	1,0593	94,4
	15	8,416	9,189	11,411	1,0905	91,7
ZnO, SO^3	20	11,221	12,639	15,696	1,1236	89,0
	25	14,027	16,316	20,260	1,1574	86,4
Mischungsgewicht 80,53	30	16,832	20,238	25,132	1,1933	83,8
	35	19,637	24,435	30,344	1,2315	81,2
	40	22,443	28,938	35,934	1,2709	78,7
	45	25,248	33,776	41,845	1,3100	76,3
	50	28,054	38,994	48,421	1,3532	73,9
	55	30,859	44,632	55,423	1,3986	71,5
	60	33,664	50,748	63,018	1,4451	69,2
Mutterlauge					1,44	

A. Kupfervitriol.	B. $CuO, SO^3 + 5$ aq	C. CuO, SO^3	D. CuO, SO^3	E. Aequivalente	F. Spec. Gew. bei 15° C	G. Volumetergrade
$CuO, SO^3 + 5$ aq	0	0,0	0,0	0,0	1,0000	100
Mischungs-	5	3,195	3,300	4,142	1,0335	96,76
gewicht 124,68	10	6,391	6,827	8,568	1,0688	93,56
CuO, SO^3	15	9,586	10,603	13,306	1,1060	90,42
Mischungs-	20	12,782	14,655	18,393	1,1443	87,39
gewicht 79,68	25	15,977	19,015	23,864	1,1848	84,40
	Mutterlauge				1,185	

Eine ganz schwach angesäuerte Lösung von Eisenvitriol, welche in der Siedhitze gesättigt war und unter Bildung einer Salzhaut wasserfreies Salz fallen liess, erreichte beim Sieden noch nicht die Temperatur von 102° C., das specifische Gewicht dieser heissen Lösung war 1,36.

Eine kochend gesättigte Lösung von Manganvitriol hat das spec. Gewicht 1,40; bei weiterem Eindampfen scheidet sich wasserfreies Salz aus. Die kochende Lösung bildet eine Salzhaut, welche beim Erkalten wieder verschwindet. Manganvitriol hat also ebenso wie Glaubersalz ein Löslichkeitsmaximum unter dem Siedepuncte.

Eine kochend gesättigte Lösung von Zinkvitriol hat das spec. Gewicht 1,55 und der Siedepunct ist 103,5° C.

Eine kochend gesättigte Lösung von Kupfervitriol zeigt das spec. Gewicht 1,55 und der Siedepunct ist 103° C.

Diese specifischen Gewichte der heissen Lösungen wurden mit einem Scalen-Aräometer ermittelt.

Specifische Gewichte der Lösungen von krystallisirtem Eisenvitriol ($FeO, SO^3 + 7$ aq) bei 15° C.

Procentgehalt	Spec. Gewicht	Procentgehalt	Spec. Gewicht	Procentgehalt	Spec. Gewicht	Procentgehalt	Spec. Gewicht
0	1,000	10	1,054	20	1,112	30	1,174
1	1,005	11	1,059	21	1,118	31	1,180
2	1,011	12	1,065	22	1,125	32	1,187
3	1,016	13	1,071	23	1,131	33	1,193
4	1,021	14	1,077	24	1,137	34	1,200
5	1,027	15	1,082	25	1,143	35	1,206
6	1,032	16	1,088	26	1,149	36	1,213
7	1,037	17	1,094	27	1,155	37	1,219
8	1,043	18	1,100	28	1,161	38	1,226
9	1,048	19	1,106	29	1,168	39	1,232
						40	1,239

Specifische Gewichte der Lösungen von krystallisirtem Kupfervitriol ($CuO, SO^3 + 7$ aq) bei 15^0 C.

Procent-gehalt	Spec. Gewicht	Procent-gehalt	Spec. Gewicht	Procent-gehalt	Spec. Gewicht	Procent-gehalt	Spec. Gewicht
0	1,000	7	1,048	14	1,099	21	1,152
1	1,007	8	1,055	15	1,106	22	1,160
2	1,013	9	1,062	16	1,114	23	1,169
3	1,020	10	1,069	17	1,121	24	1,177
4	1,027	11	1,076	18	1,129	25	1,185
5	1,033	12	1,084	19	1,137		
6	1,040	13	1,091	20	1,144		

Beiträge zur Darstellung pharmaceutisch-chemischer Präparate;

von

C. Grosschopff in Rostock.

I. Darstellung des Coffeïns.

Von allen Darstellungsmethoden des Coffeïns halte ich folgende für die einfachste und beim Arbeiten im Kleinen wie im Grossen praktischste und lukrativste.

Der Thee (100 Pfd.), am vortheilhaftesten verwendet man schwarzen, wird zweimal mit dem hinreichenden Quantum Wasser ausgekocht, was am besten in einem Holzbottiche mit direct eingeleitetem Dampfe geschieht, abgeseiht, zum dritten Male mit Wasser ausgezogen und im Fasse selbst, was zweckmässig nach Art des Mohr'schen Extractionsfasses eingerichtet ist, ausgepresst, die Extractlösungen werden noch heiss so weit eingedampft, dass circa 70 Pfd. übrig bleiben.

Verarbeitet man grössere Quantitäten portionenweise nach einander, so verwendet man den dritten Auszug anstatt Wasser bei der zweiten Portion, so dass man nur am Schlusse der Arbeit drei Colaturen zu versieden hat, man spart dadurch natürlich bedeutend an Zeit und Brennmaterial.

Das Eindampfen kann auf freiem Feuer in kupfernen Pfannen vorgenommen werden.

Der concentrirten Extractlösung fügt man nun 5 Pfd. mit Wasser zum zarten Schlamme angeriebene Bleiglätte hinzu und lässt unter öfterem Umrühren einen Tag lang stehen. Am andern Morgen hebt man vom Bodensatze ab, schöpft diesen in ein besonderes Gefäss, welches gross genug ist, sämmtlichen zu erwartenden Absatz aufnehmen zu können um zuletzt das Ganze noch einmal mit Theeauszug zu verdünnen und nach dem Klären abzuziehen, und dampft mittelst gespannten Dampfes zur Syrupsconsistenz ein.

Dem so erhaltenen Extracte fügt man eine inzwischen angefertigte unfiltrirte Lösung von 8 Pfd. guter roher Pottasche hinzu, rührt anhaltend durch und versetzt nach dem völligen Erkalten die so entstandene breiige Masse mit 80 Pfd. Alkohol von 90⁰ Tr.; nach anhaltendem, kräftigen Durchrühren lässt man absetzen, was in circa 3 Stunden vollständig geschieht, so dass die grünlich-braune spirituöse Lösung leicht völlig klar vom dicken Bodensatze abgegossen werden kann, diesen zieht man noch ein zweites Mal mit 40 Pfd. Alkohol aus, mischt die Coffeïnlösungen und hebt den Absatz einstweilen in einem verschliessbaren Gefässe áuf, um aus der ganzen Masse am Schlusse der Arbeit durch Destillation den noch darin befindlichen Alkohol wieder zu gewinnen.

Von den Coffeïnlösungen destillirt man den Alkohol ab, nimmt den Rückstand mit circa 10—15 Pfd. siedendem Wasser auf und stellt zum Krystallisiren bei Seite.

Nach circa 12 Stunden, in welcher Zeit das Ganze gewöhnlich zu einer Krystallmasse erstarrt ist, sucht man durch Neigen des Gefässes die dicke braune Mutterlauge so weit wie möglich von den Krystallen zu trennen. Um dies mit Erfolg bewerkstelligen zu können, kommt es darauf an, beim Aufnehmen aus der Blase die gerade nöthige Wassermenge zu treffen, dass die Krystalle nicht zu spärlich anschiessen oder auch zu feinfilzig sich bil-

den, in welchem Falle durch Neigen die Schwere des Flüssigen die Capillarattraction der haarförmigen, verfilzten Krystallmassen nicht zu überwinden vermag und in beträchtlicher Menge zurückgehalten wird, welchem Uebelstande indessen, da die Krystalle doch noch mehrfach wieder gelöst werden, es also nicht darauf ankommt, ihre Gestalt zu erhalten durch Ausdrücken in einem Tuche abgeholfen werden kann.

Das so erhaltene, noch gelb gefärbte Coffeïn reinigt man durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser, bis es ziemlich weiss geworden, alle Laugen dampft man zum Syrup ein und zieht diesen am besten in einer Blechflasche unter öfterem kräftigen Schütteln im Dampfe mit Benzin, welches das Coffeïn leicht aus der wässerigen Lösung aufnimmt, ohne sich selbst zu färben, aus. Ein zweiter Auszug wird das nächste Mal statt reinen Benzins verwandt.

Sämmtliche benzinige Coffeïnlösungen werden mit einem gleichen Quantum Wasser in die Blase gegeben und mittelst direct eingeführten Dampfes das Benzin abdestillirt, die nunmehr wässerige Lösung wird so lange gekocht, bis auch die letzte Spur von Geruch nach Benzin verflogen ist, alsdann mit dem durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigten Coffeïn vereinigt, unter Zusatz von hinreichend guter Knochenkohle noch einige Male aufgekocht und mit so viel frisch gefälltem, gallertförmigen Thonerdehydrat unter starkem Durchrühren versetzt, dass sich das Trübemachende aus der durchaus klaren Lösung schnell und vollständig zu Boden setzt, nunmehr klärt man durch einen befeuchteten Leinewand-Spitzbeutel, was sehr rasch von Statten geht, wäscht mit siedendem Wasser vollständig aus und lässt in Ruhe krystallisiren.

Der Zusatz von Thonerdehydrat erleichtert nicht nur das Klären, sondern ermöglicht es überhaupt erst, weil ohne diesen die concentrirte Lauge durch Filtriren in erwärmten Trichtern nicht klar zu erhalten wäre, da die feinen Kohletheilchen die Filter schnell vollkommen ver-

stopfen und ein Warmhalten auf längere Dauer auch seine Unannehmlichkeiten hat.

Das nach dem Erkalten angeschossene Coffeïn wird nach einmaligem Umkrystallisiren schneeweiss sein, den letzten Rest der Lauge behandelt man noch einmal mit Kohle und Thonerdehydrat und an Mutterlauge wird nur ein verschwindend kleines Quantum übrig bleiben, welches man bis zur nächsten Darstellung aufbewahrt.

Das Umkrystallisiren ist in so fern eine einigermassen schwierige Sache, als es darauf ankommt, das Coffeïn in zusammenhängenden, möglichst dicken Krusten zu erhalten, die nach dem Trocknen locker, leicht und von glänzendem Ansehen sind.

Zu dem Zwecke ist es nöthig, diese Arbeit in flachen Schalen vorzunehmen und das Coffeïn in Wasser zu lösen im Verhältnisse von 1 Loth auf 1 Pfd. Wasser, wo dann die Krystallbildung in der gewünschten Art und Weise vor sich gehen wird, beim Neigen der Schale lässt die so angeschosse Krystallmasse die Lauge rein abfliessen und kann in einem Stücke in Form der Schale selbst herausgenommen werden.

Behutsam auf flach ausgespanntes Leinen gelegt, trocknet es alsdann in einer 25^0 C. nicht übersteigenden Temperatur innerhalb 12 Stunden vollkommen aus.

War die krystallisirende Lösung nicht ganz farblos, so geschieht es leicht, dass beim Trocknen hervorragende Spitzen einen gelblichen Schein annehmen. Die Hauptbedingung, eine Krystallbildung von schönem Ansehen und möglichster Lockerheit zu erzielen, liegt aber immer darin, dass man das richtige Lösungsverhältniss zwischen Coffeïn und Wasser inne hält. Liegt Coffeïn längere Zeit in einer Temperatur, die höher ist als 25^0 C., so wird es matt und unansehnlich, es verwittert.

Die Ausbeute ist eine sehr verschiedene und schwankt je nach der verarbeiteten Theesorte zwischen 0,5 und 2 Proc. Der Verlust an Alkohol und Benzin ist bei exacter Arbeit

und guten Apparaten ein so geringer, dass der Preis des Coffeïns dadurch nicht wesentlich alterirt wird.

Ich habe nach dieser Methode ein Pfund und tausend Pfund Thee mit gleicher Sicherheit und günstigem Resultate verarbeitet.

2. Darstellung des Santonins.

Der getrocknete und dann in einem Walzwerke gequetschte Wurmsamen wird in einem Fasse mit hinreichend Wasser und der Kalkmilch aus dem zehnten Theile seines Gewichtes Aetzkalk eine Stunde lang ausgekocht, wobei man darauf achtet, dass durch stetes Aufrühren alle Theile gleichmässig ausgezogen werden.

Nach dem Absetzen hebt man das obenstehende Klare ab, ersetzt es durch ein gleiches Quantum Wasser, worin $^1/_{25}$ vom Gewichte des Wurmsamens Kalk gelöscht und vertheilt ist und kocht noch einmal eine Stunde hindurch; nachdem man wiederum die klare braune obenstehende Flüssigkeit abgezogen, kocht man zum dritten Male ohne Kalkzusatz, giebt in grosse ausgespannte Hanfsäcke, lässt abtropfen, was man durch Anklopfen an die Säcke unterstützt und presst stark aus. Arbeitet man den Wurmsamen in Portionen auf, so kocht man noch zum vierten Male aus und verwendet dies Decoct bei der nächsten Portion als ersten Aufguss, man umgeht so das zeitraubende Pressen.

Die vereinigten Decocte siedet man, das leicht statt findende Uebersteigen verhütend, ein, bis sie etwa das Anderthalbfache vom Gewichte des in Arbeit genommenen Wurmsamens betragen, lässt absetzen, zieht ab und klärt den Rest durch Coliren durch einen leinenen Spitzbeutel. Den darauf zurückbleibenden Bodensatz wäscht man gut aus und presst stark ab.

Die so erhaltene vollkommen klare braune Lauge versetzt man bei 20—30° C. mit so viel roher Chlorwasserstoffsäure, dass diese gehörig vorwaltet und stellt das Ganze mindestens 8 Tage an einen kühlen Ort.

Beim Zusatz der Säure wird die Flüssigkeit lehmfarben trübe, entwickelt einen stechenden, eigenthümlichen Geruch und scheidet auf der Oberfläche etwas braunes Harz ab, welches man mittelst eines Schaumlöffels entfernt.

Es schliesst dies Harz kein Santonin ein. Nach Verlauf benannter Zeit hat sich das Santonin mit dem Harze zusammen als eine braune körnige Masse zu Boden gesetzt oder in seltenen Fällen ist auch das Santonin in Form von Krystallen ausgeschieden, die von daran hängendem Harze gelb gefärbt erscheinen.

Da es für die nun folgende Reinigung des Santonins von grossem Werthe ist, dasselbe stets krystallinisch ausgeschieden zu erhalten, so kommt es darauf an, die Umstände und Verhältnisse genau kennen zu lernen, unter welchen dieses immer der Fall ist.

Setzt man der Santonin-haltenden Flüssigkeit die Säure bei einer Temperatur zu, die 30° C. übersteigt, so scheidet sich das Santonin allemal mit dem Harze zusammen als ein Kuchen aus, macht man den Säurezusatz unter 30°, rührt stark und anhaltend durch, setzt auf circa 100 Pfd. Flüssigkeit ½ Loth Santonin und stellt beschwerte Holzstäbchen hinein, so wird das Santonin gewöhnlich in Krystallen erhalten werden, manchmal jedoch hilft auch dieser Kunstgriff nicht und Harz und Santonin scheiden sich dessungeachtet zusammen aus.

In jedem Falle thut man zum Zwecke der Reinigung das Ausgeschiedene in einen kleineren Topf, rührt mit nicht zu viel siedendem Wasser vollständig auseinander und giebt so viel Salmiakgeist hinzu, als nöthig ist, dass das Harz gelöst erhalten werde, was man daran erkennt, dass die Flüssigkeit eine braune Farbe annimmt und vom Santonin abfiltrirt nach dem Erkalten klar bleibt; nach dem völligen Absetzen zieht man die Harzlösung ab, rührt noch einmal mit Wasser auf, lässt wieder ab setzen und giebt das nunmehr graugelb erscheinende Santonin auf ein Tuch. Durch Auswaschen mit stark

verdünntem Aetzammoniak entfernt man den letzten Rest des Harzes, faltet das Tuch zusammen und presst stark aus.

Ein Versuch, durch vorheriges Ausziehen des gemahlenen Wurmsamens mit schwachem Aetzammoniak das Harz vorweg zu entfernen, hatte einen so bedeutenden Ausfall in der Ausbeute an Santonin zu Folge, dass er als unpraktisch aufgegeben werden musste. (Es lösten sich 65 Proc. vom Wurmsamen.)

Das durch Abpressen von dem Rest der Waschflüssigkeit befreite Santonin löst man in siedendem Alkohol von 90^0 T., fügt kräftig wirkende Knochenkohle in hinreichender Menge hinzu und wenn die Entfärbung vor sich gegangen, filtrirt man im warmen Trichter und wäscht die Kohle mit heissem Alkohol vollkommen aus. Während des Erkaltens fällt das Santonin zum grössten Theile aus der alkoholischen Lösung heraus, man sammelt, wäscht mit kaltem Alkohol ab und krystallisirt so oft um, bis es vollkommen weiss erscheint. Sämmtliche Laugen concentrirt man unter Kohlezusatz durch Destillation, filtrirt, lässt krystallisiren und arbeitet so auf.

Ein Arbeiten im Kleinen wird nie recht lohnend sein können und beim Verarbeiten grösserer Mengen von Wurmsamen ist die Ausbeute schwankend zwischen 1,5 bis 2,3 Proc. Santonin.

3. Zur Darstellung von Aether aceticus.

Der Essigäther hat mehr wie manches andere chemische Product Veranlassung zu umfassenden Arbeiten gegeben und zeichnet sich unter diesen besonders die von Becker durchgeführte durch Gründlichkeit aus.

Ich habe unter Berücksichtigung der Becker'schen Erfahrungen öfter gearbeitet und befriedigende Resultate erlangt.

Kommt es darauf an, grössere Quantitäten Essigäther darzustellen, so reichen natürlich die grössten Glaskolben

oder Retorten nicht aus und man muss sich nach anderen geeigneten Geräthschaften umsehen.

Da mir bekannt war, dass Kupfer von verdünnter Schwefelsäure fast gar nicht und von concentrirter nur schwierig angegriffen wird, so wagte ich den Versuch aus einem kupfernen Destillirapparate diese Arbeit vorzunehmen, jedoch nicht ohne vorher vom Herrn Apotheker Schreiber aus Liegnitz, der zu der Zeit gerade in einer Kreisversammlung über die Darstellung des Essigäthers aus kupfernen Gefässen einen Vortrag gehalten hatte, auf meine Anfrage dankenswerthe nähere Mittheilungen über den Verlauf derselben erhalten zu haben.

Das von ihm innegehaltene Verhältniss von Säure, Alkohol und essigsaurem Natron weicht von dem Becker-schen etwas ab, ebenso ein anderes von mir geprüftes vom Hrn. Frederking in Riga, in welchem letzteren die Alkoholmenge besonders geringe ist, was vielleicht eine etwas geringere Ausbeute an Essigäther begründet.

Das günstige Resultat nach der Schreiber'schen Angabe bestimmte mich für die Folge dabei zu bleiben und glaube ich dieselbe mit vollem Rechte empfehlen zu können.

Ich führte diese Arbeit folgendermassen aus.

Das essigsaure Natron, gewöhnliches Rothsalz, wird, nachdem man sich überzeugt hat, dass es nicht absichtlich mit irgend einem fremden Salze verfälscht ist, im gusseisernen Kessel auf freiem Feuer zur Trockne gebracht und schliesslich bei verstärkter Hitze geschmolzen, das feurigflüssige Salz mittelst einer Pfanne ausgefüllt, gepulvert und noch warm durch ein grosses Sieb geschlagen.

Das Salzpulver giebt man in eine Kupferblase, die mit Rührer und einer Oeffnung zum Nachfüllen versehen ist, schraubt sie dicht und giebt auf je 40 Pfd. Salz ein erkaltetes Gemisch von 46 Pfd. engl. Schwefelsäure von 1,840 und 37 Pfd. Alkohol in 95^0 T. (durchaus fuselfrei). Ist die engl. Schwefelsäure nicht von gehöriger Stärke, so bringt man sie durch Zusatz von Nordhäuser Säure auf das gehörige specifische Gewicht.

Das Säuregemisch bringt man unter Vermeidung eines allzu starken Erhitzens am zweckmässigsten in der Art auf das Salz, dass man es durch einen Hahntrichter, den man dicht durch die Nachfüllöffnung steckt, in einem continuirlichen dünnen Strahle unter stetem Umrühren auf das essigsaure Natron fliessen lässt. Die letzte Hälfte der Flüssigkeit kann bedeutend schneller zugegeben werden, besonders wenn man durch kaltes Wasser den Blasendeckel abkühlen kann.

Nachdem Alles gut gemengt ist, destillirt man unter fortgesetztem Rühren der nur gegen Schluss der Arbeit sich vollständig verflüssigenden Masse mittelst Dampf so lange als noch eine Flüssigkeit übergeht, die nach Essigäther riecht und schmeckt.

Die Blase entleert man sogleich, wäscht und trocknet sie aus.

Das Rohdestillat, circa 55—56 Pfd. betragend, ist schwach essigsauer und giebt mit dem gleichen Volumen Wasser geschüttelt 30 Proc. ab.

Man vertheilt es in Flaschen, die zu $^2/_3$ damit gefüllt werden, giebt $^1/_4$ Vol. Wasser und etwas KO,CO^2 hinzu, schüttelt einige Male kräftig durch, lässt sich scheiden, hebt die wässerige Flüssigkeit unter dem Aether heraus und wiederholt diese Procedur noch einmal mit dem Unterschiede, anstatt KO,CO^2 etwas NaCl zu nehmen. Die Waschwässer sammelt man.

Den so entsäuerten und entweingeisteten Aether entwässert man mit geschmolzenem und zerstossenen CaCl, lässt eine Nacht stehen und rectificirt über etwas gebrannte Magnesia; man erhält 36—37 Pfd. Essigäther, der an ein gleiches Volumen Wasser 10 Proc. abgiebt und frei von jedem Beigeruche ist. Die Destillation dauert etwa zwei Stunden.

Das CaCl hrystallisirt mit dem ausgezogenen Wasser unter dem Aether sehr leicht und kann, indem es sich dabei ausdehnt, ein Zersprengen der Flaschen verursachen, worauf Rücksicht zu nehmen ist.

Die Waschwässer abdestillirt geben 8—9 Pfd. eines Essigäthers, der 45 Proc. an Wasser abgiebt; hat man keine Verwendung dafür, so unterwirft man ihn einer Reinigung für sich in angegebener Weise.

Das geschmolzene essigsaure Natron zieht begierig Feuchtigkeit aus der Luft an, ohne sein Ansehen wesentlich zu verändern; man thut daher gut, es stets frisch geschmolzen zu verarbeiten.

Das Destillationsgefäss wird nicht merklich angegriffen.

Ueber den Boronatrocalcit und seine Analyse;

von

K. Kraut.

Im CXXXVIII. Bande der Annalen für Chemie und Pharm., S. 51 ff. findet sich eine Abhandlung über Boronatrocalcit von Dr. G. Lunge, in welcher meine 1862 veröffentlichte Arbeit über denselben Gegenstand (*Arch. d. Pharm. LXII.*, *25*) mehrfach in einer Weise erwähnt ist, welche mich veranlasst, auf ihren Zweck und Inhalt, hier zurückzukommen.

Ich bemerke zunächst, dass Lunge meine Abhandlung nicht im Original gelesen hat, sondern sich mit dem Theile ihres Inhalts begnügte, welchen er in Muspratt's technischer Chemie nach Stohmann's Bearbeitung fand. Es erklärt dieser Umstand denn auch, dass er nicht davon unterrichtet ist, was zu beweisen oder zu widerlegen ich mir vorgesetzt hatte.

Es waren vor 1862 zahlreiche Analysen des Boronatrocalcits bekannt geworden, deren jede in der Regel zu einer anderen Formel geführt hat, ja deren mehre es zweifelhaft liessen, ob das untersuchte Mineral ein eigenthümliches, oder mit dem zuerst von Hayes und Ulex untersuchten zusammenzuwerfen, ob es ein Gemenge von borsaurem Natron mit borsaurem Kalk, oder eine Verbindung beider Salze, oder natronfreier borsaurer Kalk sei.

Ich habe nun zu zeigen versucht, dass alle diese Analysen sich auf ein und dasselbe Mineral beziehen, und dass die abweichenden Resultate ihre Ursache haben nicht oder nur zum kleinsten Theile in der verschiedenen Zusammensetzung desselben, sondern meist in der abweichenden Behandlung, welcher dasselbe vor der Analyse unterworfen wurde, oder in den verschiedenen Ansichten, welche sich die Analytiker über die als Gemengtheile des Boronatrocalcits vorkommenden Salze gebildet hatten. Ich stützte diese Ansicht auf die Erfahrung, dass der Boronatrocalcit durch Wasser zerlegt wird, und auf die andere, dass die im Mineral häufig enthaltene Schwefelsäure bald an Natron und Kalk, bald, ohne Aenderung der äusseren Form des schwefelsauren Salzes, an Kalk allein gebunden ist; und zeigte, dass die Bestimmung der Sättigungscapacität der mit Borsäure verbundenen Basen, zusammen mit der Untersuchung des möglichst ausgesonderten schwefelsauren Salzes, zur Entscheidung zwischen den vorgeschlagenen Formeln führe. Da ich nun ferner fand, dass alle mir zugänglichen Proben Boronatrocalcit, aus sechs verschiedenen Bezugsquellen stammend, besonders auch solche, deren Einerleiheit mit den von Reichardt untersuchten zweifellos festgestellt war, und eine andere Probe, höchst wahrscheinlich mit der von Kletzinsky untersuchten identisch, eine mit Haw's Formel übereinstimmende Zusammensetzung besassen, so habe ich den Schluss gezogen, es sei bis dahin nur ein borsäurehaltiges Mineral als Boronatrocalcit oder Tiza u. s. w. eingeführt, und dieses besitze nach Entfernung der Einschlüsse eine constante Zusammensetzung. Ich habe nicht unerwähnt gelassen, dass Helbig's Analyse mit meiner Formel unvereinbar, aber derselben einen entscheidenden Werth nicht beilegen können, ausser anderen Gründen deshalb, weil nur eine von Helbig's Natronbestimmungen ein brauchbares Resultat gab.

Lunge's Analyse des Boronatrocalcits bietet nun in so fern etwas Neues, als ihm allein ein kochsalzfreies

Mineral vorlag, während andere sich begnügen mussten, dasselbe kochsalzhaltig, meist auch schwefelsäurehaltig zu untersuchen. Auch machte er von meiner Weisung Gebrauch, indem er die Sättigungscapacität der mit Borsäure verbundenen Basen bestimmte; es ist hierbei wohl ziemlich gleichgültig, ob dieses in der von mir angegebenen Weise durch Kochen mit Salmiak und Bestimmung des entweichenden Ammoniaks, oder nach der von Marignac, durch Lösen in einer Säure und Zurücktitriren mit Natronlauge, geschieht *). Gerade diese letztere Bestimmung zeigte Lunge nun, dass in seinem Falle zweifach-borsaure Salze vorlagen, und dass das Atomverhältniss von Natron zu Kalk wie 2:5 war. Aber völlig unzulässig ist die Art, wie Lunge meine und anderer Chemiker Analysen herbeizieht, um die Unrichtigkeit meiner Formel darzulegen. Er berechnet die niemals bestimmte Borsäure einmal aus dem Verlust, ein zweites Mal aus der Menge der Basen, welche übrig bleibt, wenn man die dem Chlor und der Schwefelsäure entsprechenden Basen von der Gesammtmenge abzieht, und findet durch Vergleich beider Zahlen, dass Rammelsberg sowohl wie ich Formeln aufstellen, welche um mehr als 4 Proc. von der erforderlichen Menge Borsäure abweichen **).

---

*) Da Lunge meiner Weise, die Menge der mit Borsäure verbundenen Basen zu bestimmen, ohne sie versucht zu haben, den Vorwurf geringerer Genauigkeit macht, seine Bestimmungsmethode aber nicht zu controliren für nöthig hielt, so habe ich die Resultate, welche beide liefern, verglichen. Der Boronatrocalcit mit 2,35 Proc. Kochsalz, welcher zu meinen früheren Bestimmungen diente und welcher in diesem Zustande aus Salmiak eine 28.78 Proc. SO^3 äquivalente Menge Ammoniak austrieb, neutralisirte direct mit Schwefelsäure und Natronlauge behandelt 28,86 Proc. SO^3. Ich muss demnach Lunge's Vorwurf als ungerechtfertigt zurückweisen.

**) Rammelsberg (*Pogg. Ann. LXXIII., 303*) fand nach Abzug von 3,17 Proc. Kochsalz und 0,80 Proc. Glauberit die nachstehenden Zahlen, neben welche ich die von mir gefundenen, die nach seiner und die nach meiner Formel berechneten

Helbig's Analyse wird von Lunge als übereinstimmend mit der Formel RO, 2 BO^3 angeführt, immer nach den aus Encyklopädieen geschöpften Angaben; aber liest man die Originalabhandlung, so findet man, dass Helbig's Boronatrocalcit entweder die merkwürdige Eigenschaft hatte, beim Glühen alles als Kochsalz vorhandene Chlor und noch dazu $1^1/_2$ Proc. Borsäure entweichen zu lassen, oder nicht 32,6, sondern 35,3 Proc. Wasser, und demnach statt 46,46 Proc. Borsäure 43,61 Proc. davon enthielt.

Ich verwahre mich übrigens gegen die Annahme, als hätte ich jemals behauptet, ein durch Wasser zersetzbares Mineral, wie der Boronatrocalcit müsse in der Natur oder im Handel stets mit demselben Kalk- und Natrongehalt vorkommen. Im Gegentheil glaube ich aus dem Umstande, dass Ulex früher Glauberit, ich selbst dann Gyps im Boronatrocalcit durch die Analyse nachwies, und aus der jetzt gemachten Beobachtung, dass eine von Herrn Dr.

---

stelle. Eine von Rammelsberg's Kalkbestimmungen ergab 13,55 Proc. CaO, nach Abzug des als Glauberit vorhandenen.

Berechnung nach NaO,2CaO,6BO^3, 18 HO Rammelsberg		Berechn. nach NaO,2CaO,5BO^3 15 HO Haw u. Kraut		Gefunden: Rammelsberg	Kraut 1. Iquique	Kraut 2. Afrika
NaO	6,79	NaO	7,82	7,31 †)	7,72	7,03
2 CaO	12,26	2 CaO	14,12	13,13	14,39	13,45
6 BO^3	45,63	5 BO^3	44,01	43,70	42,48	45,74
18 HO	35,32	15 HO	34,65	35,67	35,51	33,78

†) Nämlich 6,67 Proc. NaO und 0,83 KO.

Von diesen Analysen sagt Lunge aus, die von Rammelsberg gebe 4,06 Proc. BO^3 zu viel für meine Formel, 4,14 Proc. zu wenig für RO, 2 BO^3; meine zweite Analyse gebe 4,49 Proc. BO^3 zu viel für meine Formel, 3,96 Proc. zu wenig für RO, 2 BO^3. Nun fand ich aber, dass 100 Th. Boronatrocalcit neutralisirten:

Von Iquique	Von Afrika	Von Iquique, andere Sendungen.			
Abzüglich der Beimengen		Einschliesslich der Beimengungen			
29,78—30,29	30,29	28,64	28,78	28,02	28,27 Th. SO^3.

Die Rechnung verlangt für die Formel von

Rammelsberg	Lunge	Haw u. Kraut
26,17	26,29	30,26 Th. SO^3.

Lunge erbetene Probe seines „gereinigten“ Boronatrocalcits *) neben 6,7 Proc. Kochsalz etwa 4,7 Proc. schwefelsaures Natron, aber weder Gyps noch Glauberit enthielt, den Schluss ziehen zu müssen, dass ursprünglich im Boronatrocalcit Glaubersalz vorkommt, welches sich dann mit dem borsauren Kalk desselben in Glauberit, endlich in Gyps umsetzt. Hierbei wird also das Mineral natronreicher werden, und der Theil des Natrons, welcher keinen Kalk zur Bildung des Doppelsalzes mehr vorfindet, mag mit einem Theil der Borsäure fortgeführt werden, um beim Zusammentreffen mit Kalksalzen wieder Boronatrocalcit zu bilden. Aber nach allen Regeln der Naturwissenschaft wird man annehmen müssen, dass ein Mineral von der charakteristischen Form des Boronatrocalcits auch eine bestimmte Zusammensetzung besitzt, deren nothwendiges Resultat eben diese Form ist.

---

*) 100 Theile des von Lunge mir übersandten Boronatrocalcits neutralisirten (durch Kochen mit Salmiak u. s. w.) 23,27 Th. SO^3, entsprechend 88,54 Th. der borsauren Verbindung mit Zugrundelegung von Lunge's Formel. Ferner wurden gefunden: Wasser 35,96 Proc. (von dem in drei Stunden bei 100° 17,60 Proc., in 118 Stunden bei 100° 24,17 Proc. fortgingen), Kalk 11,24, 11,30 und 11,32 Proc., Magnesia 0,13 und 0,17 Procent, Natron durch Bestimmung mit Flusssäure 11,61 und 11,65 Proc., Chlor 4,08 Proc.; die Schwefelsäure wurde erst nach Verbrauch der kleinen mir übersandten Menge Substanz bemerkt: Salpetersäure, Mangan, Sand waren in unbestimmbaren Mengen, Kali war nicht vorhanden. Hieraus ergiebt sich die Zusammensetzung in 100 Theilen:

88,54	Th.	Boronatrocalcit mit 11,51 CaO (gefunden, einschliesslich der MgO : 11,57 CaO) und 5,15 NaO	
6,72	„	Kochsalz, entsprechend	3,89 „
4,74	„	NaO, SO^3 mit	2,07 „
100,00			11,01 NaO (Gefunden 11,63 %).

Gerichtlich-chemischer Nachweis einer Vergiftung mit Canthariden;

von

August Husemann.

In einem der grösseren Orte des bündnerischen Thales Prättigau wurde zu Anfang dieses Jahres ein Tanzfest abgehalten, bei dem von den Anwesenden beiderlei Geschlechts in ziemlich reichlicher Weise ein süsser Liqueur genossen wurde, welchen der Wirth eigens für diese Gelegenheit von einem wegen mehrfach betriebener Quacksalberei nicht gerade im besten Rufe stehenden Individuum hatte anfertigen lassen. Am folgenden Tage waren mehre der Theilnehmer genöthigt, den Arzt der Thalschaft in Anspruch zu nehmen. Diesem fiel die Gleichheit ihrer Krankheitserscheinungen auf. Er erfuhr bald, dass bei dem Tanzgelage sonderbare Auftritte vorgekommen waren, so wie dass eine grosse Anzahl der dabei betheiligt gewesenen Personen von den nämlichen Beschwerden, über die seine Patienten klagten, wenn auch in geringerem Grade, heimgesucht würden. Letztere waren von der Art, dass der Verdacht, es möge eine Vergiftung mit Canthariden statt gefunden haben, gerechtfertigt erschien. Es gelang dem Arzte, sich einen kleinen noch vorhandenen Rest des erwähnten süssen Getränkes zu verschaffen, den er nebst einem Bericht über das Vorgefallene dem Sanitätsrath des Cantons einschickte. Von dieser Behörde erhielt ich den Auftrag, die übersandte verdächtige Flüssigkeit auf einen Gehalt an Cantharidin zu prüfen.

Die Flüssigkeit zeigte die Farbe des Rothweins, war vollständig klar, roch stark gewürzhaft und besass einen sehr süssen und aromatischen Geschmack. Ihr Gewicht betrug 5 Unzen. Ich verdampfte 4 Unzen auf dem Wasserbade bis zur Extractconsistenz und behandelte den Rückstand wiederholt mit warmem Aether. Die vereinigten filtrirten Aetherauszüge wurden in einem kleinen

Schälchen zur Trockne gebracht und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Das beim Verdunsten des Filtrats Zurückbleibende endlich wurde in sehr wenig absolutem Weingeist gelöst. Einige Tröpfchen dieser Lösung auf einem Objectivgläschen der freiwilligen Verdunstung überlassen, liessen unter dem Mikroskop eine Menge kleiner Oeltröpfchen, aber keine oder doch nur sehr undeutliche Spuren von Krystallen erkennen. Zur Verseifung resp. Verflüchtigung des Oels, welches die Krystallisation etwa vorhandenen Cantharidins nothwendig beeinträchtigen musste, ja ganz verhindern konnte, wurde nun die weingeistige Lösung mit gebrannter Magnesia und etwas Wasser versetzt, unter Umrühren und wiederholter Ersetzung des verdampften Wassers längere Zeit hindurch im Wasserbade erhitzt und endlich eingetrocknet. Die trockne und zerriebene Masse wurde mit wasserfreiem Aether ausgezogen, der beim Verdunsten der filtrirten Auszüge bleibende Rückstand in Chloroform aufgenommen und nach nochmaligem Filtriren und Verdunsten endlich in einer sehr geringen Menge absoluten Weingeistes gelöst. Die so gewonnene Lösung musste das im Untersuchungsobject etwa vorhanden gewesene Cantharidin in einem für den physikalisch-chemischen Nachweis genügenden Zustande der Reinheit enthalten. Sie diente zu folgenden Versuchen:

1. Einige Tropfen wurden zum Zweck mikroskopischer Prüfung auf einem Glasplättchen bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Es zeigten sich einige feine, rechtwinkelig vierseitige verlängerte Täfelchen, welche die vollkommenste Aehnlichkeit mit den Krystallen besassen, die bei einer Gegenprobe aus einer sehr verdünnten weingeistigen Cantharidinlösung erhalten waren.

2. Etwa die Hälfte der Lösung wurde auf einem Uhrgläschen verdampft und der Rückstand für die Ebolische Probe verwandt. Er wurde zu dem Zwecke mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure übergossen und damit bis zum Sieden erhitzt. Auf Zusatz eines

kleinen Stückchens zweifach-chromsauren Kalis entstand unter heftigem Schäumen eine lebhaft hellgrüne Masse von ganz der nämlichen Beschaffenheit, wie sie ein mit reinem Cantharidin angestellter Gegenversuch lieferte.

3. Der Rest der Lösung diente zur physiologischen Prüfung. Ich tränkte damit ein Stückchen Fliesspapier von der Grösse eines Viertelquadratzolls und applicirte es darauf der inneren Seite meiner Unterlippe. Nach einer Viertelstunde wurde es entfernt, anscheinend ohne irgend welche Wirkung hervorgebracht zu haben. Als eine solche auch nach Verlauf von einer Stunde nicht eingetreten war, glaubte ich bereits, das Resultat als ein negatives betrachten zu müssen. Aber zwei bis drittehalb Stunden nach Beendigung des Versuches stellte sich ein Gefühl von Schrinnen ein und ehe eine weitere Stunde verflossen war, hatten sich zwei über erbsengrosse und mit wässeriger Flüssigkeit gefüllte Bläschen gebildet. Die wunde Stelle war erst nach fünf Tagen wieder völlig geheilt.

Auf Grund dieser Versuche hielt ich mich berechtigt, die Frage des Sanitätsraths dahin zu beantworten, dass die fragliche Flüssigkeit unzweifelhaft Cantharidin enthalten habe, wenn auch nur in geringer, vielleicht kaum mehr als $^1/_2$ Milligramm betragender Menge.

Die Veröffentlichung dieses Falles glaubte ich besonders deshalb nicht unterlassen zu sollen, weil er zeigt, in wie ausserordentlich geringer Quantität das Cantharidin noch mit Sicherheit nachgewiesen werden kann und weil er ausserdem die Angaben über die physiologischen Wirkungen dieses Körpers vervollständigt. Nach Versuchen von Robiquet soll $^1/_{100}$ Gran Cantharidin in weingeistiger Lösung auf die Unterlippe gebracht, schon innerhalb einer Viertelstunde Bläschen erzeugen. Im vorliegenden Falle trat aber die Bläschenbildung erst nach 3 bis 4 Stunden ein. Freilich mochte auch die Menge des applicirten Cantharidins weniger als $^1/_{200}$ Gran betragen haben.

Zu einer gerichtlichen Verhandlung hat dieser Fall nicht geführt, da das verdächtige Individuum, als es von der Einleitung einer Untersuchung Kunde erhielt, das Weite gesucht hat und bis jetzt verschollen ist.

Chur, im October 1866.

Untersuchung einiger renommirter Münchener Biere.

	I. Bockbier vom Hofbräuhaus.	II. Sommerbier v. Hofbräuhaus.	III. Weissbier v. Hofbräuhaus.	IV. Weisses Bockbier vom Hofbräuhaus.	V. Bockbier vom Spatenbräu. Sedelmayr.	VI. Salvatorbier von Zacherl.	VII. Winterbier des Löwenbräu von Zacherl.
Specifisches Gewicht	1,02467	1,0141	1,01288	1,0200	1,02678	1,03327	1,0170
Extract	7,73 %	4,93 %	4,37 %	4,55 %	8,50 %	9,63 %	5,92 %
Alkohol	5,08 „	3,88 „	3,51 „	4,41 „	5,23 „	4,49 „	3,00 „
Unorgan. Bestandtheile	0,28 „	0,23 „	0,15 „	0,18 „	—	—	—
Stickstoffhaltige Bestandtheile:							
in 100 Th. Extract	11,15 „	8,71 „	12,19 „	8,85 „	—	6,99 „	—
in 100 Th. Bier	0,87 „	0,43 „	0,53 „	0,39 „	—	0,67 „	—
Bestandtheile der Asche:							
Kali	29,31	33,25	24,88	34,68	—	—	29,32
Natron	1,97	0,45	20,23	4,19	—	—	0,11
Chlornatrium	4,61	6,00	6,56	5,06	—	—	6,00
Kalk	2,34	2,98	2,58	3,14	—	—	6,21
Magnesia	11,87	8,43	0,34	7,77	—	—	7,75
Eisenoxyd	1,01	0,11	0,47	0,52	—	—	0,84
Phosphorsäure	34,18	32,05	26,57	29,85	—	—	29,28
Schwefelsäure	1,29	2,71	6,05	5,16	—	—	4,84
Kieselsäure	12,43	14,12	7,70	2,86	—	—	8,01
Sand	0,83	0,67	2,30	5,20	—	—	6,27
Kohle	0,94	0,81	0,40	0,65	—	—	0,28

Als das alkoholreichste ergab sich sonach unter den geprüften Bieren das Spatenbockbier mit 5,23 Procent Alkohol, als das extractreichste das Salvatorbier mit 9,63 Procent Extract. Die Aschenmengen wachsen bei den stärkeren und schwereren Bieren nicht proportional dem Alkohol- und dem Extractgehalte, in Folge des Einflusses der unorganischen Bestandtheile des zum Brauen verwendeten Wassers. Ein bestimmtes Verhältniss zwischen dem Phosphorsäuregehalt und dem Stickstoffgehalt, wie es im Getreide existirt, scheint sich für das Bier nicht wohl feststellen zu lassen. Zur Beurtheilung der häufigen Klagen über Verschlechterung des Bieres in der Neuzeit bemerkt Dr. Lermer, dass z. B. Kaiser 1853 im Salvatorbiere 4,6 Proc. Alkohol und 9,5 Proc. Extract fand und Leo im Bockbier von 1842 den Alkoholgehalt zu 3,9 Proc., den Extractgehalt zu 8,5 Proc. Der Vergleich mit obiger Zusammenstellung zeigt, dass in Bezug auf den Gehalt in der erwähnten Zeit keine Verschlechterung eingetreten ist. (*Agronom. Ztg. nach Dr. J. C. Lermer „Zymotechnische Miscellaneen“.*)

C. Hirschberg.

Ueber Volksheilmittel im Orient;

von

Dr. X. Landerer.

Viel Unheil wird im Orient mit dem Theriak, den alle Leute kennen, getrieben, indem in allen Fällen, wo die Leute Schmerzen fühlen, dieselben ihre Zuflucht zu diesem Mittel nehmen. Da sie indess keine Kenntniss seiner Bestandtheile haben und nicht wissen, dass sich darin Opium findet, so werden grosse Dosen davon genommen und auch den Kindern gegeben. Dieses *Theriaki* genannte Medicament wird von den Kleinhändlern von Haus zu Haus herumgeschleppt und in allen Theilen Kleinasiens, auf allen Inseln des griechischen und türkischen

Archipelagus findet sich bei den Bewohnern Theriak in kleinen blechernen Büchsen.

Ein anderes Mittel, das in Griechenland als schmerzstillend in hohem Rufe steht, sind die hier sogenannten *Skolekia*, auf deutsch Erdwürmer genannt. Dieses sind die *Millepedes, Onisci Aselli*. Um dieselben zu verschlucken, werden sie in Zibeben (*Uva passa majoris*) hinein gethan und dann eingenommen.

Zu den lästigsten Krankheiten für die daran leidenden Kinder und deren Eltern gehört im Oriente die *Crusta lactea*, die in *Serpigo* ausartet. In Folge von Hausmitteln, die oft sehr schädlich wirken, durch Abtreibung und durch die schnelle Unterdrückung dieser Secretion gehen viele Kinder an *Hydrocephalus acutus* zu Grunde. Eine Menge von Mitteln steht gegen diese Hautkrankheit in Ruf. Sehr interessant ist es jedoch und einer genaueren Untersuchung werth, wie und auf welche Weise ein Volksheilmittel wunderkräftig wirkt, das die Leute *Ampelo — Kladochorton* nennen, auf deutsch Weinbergskraut. Diese Pflanze umwindet die *Pistacia Terebinthus* und wird bei der Sammlung der Blätter letztgenannter Pflanze, ohne darauf zu achten, mit eingesammelt. Man wendet sie entweder in Abkochung oder auch zu Waschungen der vom Ausschlage befallenen Organe an und die Wirkung ist ausgezeichnet. Diese Pflanze ist *Cuscuta monogyna*. Als Heilmittel war dieselbe schon in den ältesten Zeiten von den Griechen gekannt und angewendet. Theophrast und Plinius nannten sie *Kaditas*, auch *Podagra Angina Lini*, indem sie den Lein umwickelt und erstickt. Diese Species von *Cuscuta* nannten die Alten *Linodesmon*. Eine andere Cuscuta-Species kommt auf dem *Saturey* (von den Alten *Thymbra* genannt) vor und hiess *Cuscuta Epithymum* oder *Epithymbrum*, oder auch *Androsaces* bei Dioscorides. Der Name *Cuscuta* stammt aus dem Arabischen von *Kechout* und der Name *Katutas* des Theophrast vom Zeitworte καττύειν, anheften, in Bezug

auf das schlingende und schmarotzende Wachsthum der Pflanze.

Aus sehr gesättigten Absuden dieser Pflanze bereitete ich mit Zucker einen Syrup und dieser bewirkte in mehreren Fällen solcher an *Crusta lactea* im heftigsten Grade leidender Kinder die Heilung dieses Ausschlages, ohne je üble Nachwirkung gehabt zu haben.

Ueber kupferhaltige Confitüren;

von

Demselben.

Die Griechen und alle Orientalen sind bekanntlich grosse Freunde von süssen Getränken, Scherbets genannt. Als solche sind Lösungen von Syrups aus Veilchen, Kirschen, Weichseln, aus den Früchten von *Cornus mascula* u. s. w. im täglichen Gebrauch. Bosas nennt man säuerliche Getränke aus Syrup von Citronen, Orangen u. s. w. Ausserdem bereitet jede Familie und besonders die Zuckerbäcker eine Menge Confitüren aus Mastix, Mandeln, Pistazien, Rosenblättern, Conserven aus Quitten etc. Eine sehr beliebte und wohlschmeckende Confitüre wird aus den kleinen, noch unreifen Citronen auf folgende Art bereitet. Die Citronen werden mittelst eines kleinen Löffels oder Messers ausgehöhlt und sodann in Wasser gelegt, um sie des bittern Stoffes zu berauben. Um jedoch den kleinen Früchten eine schöne grüne Farbe zu geben, lösen sowohl die Familien als auch die Zuckerbäcker *Alogopetra*, d. i. Pferdestein oder *Cuprum sulfuricum* in dem Wasser auf, wodurch die Früchte mit dem Kupfersalze imprägnirt werden. Es ist anzunehmen, dass die Leute von der Schädlichkeit dieses Salzes keine Ahnung haben; die Folgen des Genusses solcher Confitüren äussern sich aber durch Erbrechen und Leibschmerzen. Aehnliche Kupfervergiftungen ereignen sich auf den Genuss von Cappern, indem man auch diese, um ihnen eine schöne grüne Farbe zu geben, mit Kupfervitriol imprägnirt. Beide Kupfervergiftungen kommen im Orient, namentlich in der Türkei, sehr häufig vor und sollen oft sogar tödtlich verlaufen. In letzter Zeit wurde ich mit der Untersuchung einer solchen Citronen-Confitüre beauftragt und es hielt nicht schwer, die Gegenwart des Kupfers darin zu entdecken.

II. Naturgeschichte und Pharmakognosie.

Mittheilungen über die Einwirkung des Gypses auf die Vegetation der Kleepflanze;

nach Versuchen des

Dr. Kreuzhage in Braunschweig *).

Herr Dr. Kühn macht darüber folgende Mittheilungen.

Die erste Verbreitung des Gypses als Düngemittel geschah, nach Thaer, durch den Pastor Meyer zu Kupferzell im Hohenloheschen, dessen 1765 erschienene Schrift allgemeines Aufsehen erregte. Meyer war selbst seinerseits durch den Grafen Schulenburg auf Hehlen auf die Wirkungen aufmerksam gemacht worden, welche auf dem Gute Niedek bei Göttingen durch Gypsdüngung erzielt worden waren. Trotz des heftigen Widerstreitens verbreitete sich die Anwendung des Gypses mit rapider Schnelligkeit über Deutschland, die Schweiz, Frankreich, England und Amerika, nach welchem letzteren Welttheil der Gyps sogar aus den Brüchen des Montmartre bei Paris bezogen wurde. —

Wie es immer geschieht, so wurde auch der Gyps sehr bald als eine Universalmedicin für alle Felder und Früchte gepriesen, seine Anhänger gingen so weit, zu behaupten, er könne jeden anderen Dünger ersetzen. Die Reaction hierauf blieb nicht aus und wurde noch im vorigen Jahrhundert durch umfassende Versuche constatirt,

*) Separatabdruck aus den Mittheilungen des Vereins für Land- und Forstwirthschaft im Herzogthume Braunschweig. Eingesandt durch Herrn C. R. Hirschberg.

dass der Gyps nur auf gewisse Classen von Pflanzen günstigen Einfluss habe, dass die Erträge an Klee, Esparsette, Luzerne, Erbsen und Wicken überhaupt an denjenigen Culturpflanzen, welche zu den Leguminosen gezählt werden, durch Gypsung theilweise um ungeheure Beträge erhöht werden, während andrerseits die Hackfrüchte, Cerealien und Gräser bei seiner Anwendung keine vermehrten Erträge geben. Es wurde ferner sehr bald bekannt, dass auch die Leguminosen nur unter bestimmten Verhältnissen sich zur Düngung mit Gyps dankbar erweisen, dass der gegypste Acker in guter Düngkraft stehen muss, um Erfolge zu erzielen.

Schon frühzeitig hat man versucht, die merkwürdigen Eigenschaften des Gypses zu erklären und zunächst fand man diese Erklärung im eigenthümlichen Bindungsvermögen des Gypses für Wasser; diese Erklärung, welche überdem nur bei der Anwendung gebrannten Gypses einen Sinn hatte, wurde bald verlassen und man neigte sich zu der Annahme, dass der Gyps die Fäulniss der im Boden enthaltenen organischen Substanzen befördere und hierdurch die Vegetation begünstige. Auch diese Erklärung fiel mit der Behauptung Davy's, dass der Gyps, weit entfernt die Fäulniss zu unterstützen, derselben entgegen wirke. Nach ihm ist der Gyps ein unentbehrliches Nahrungsmittel der Leguminosen. Diese Ansichten Davy's stützen sich auf seine Erfahrung, dass die Asche gegypster Pflanzen reicher an Gyps sei, als die nicht gegypsten; Davy gab sogar speciell die Wirkung des Gypses auf den Organismus an, er sollte in die Faser der Pflanzen eintreten und zu ihrer Festigkeit beitragen. — Auch Chaptal sieht den Gyps als directen Nährstoff der Leguminosen an und stützt seine Behauptung auf die Betrachtung, dass wohl kaum ein anderes Mineralsalz so sehr geeignet zum Eintritte in die Pflanze sei als gerade der Gyps. Der Gyps oder schwefelsaure Kalk ist ziemlich schwer in Wasser löslich, ein Theil in 460 Th. Wasser. Dies ist nun ein Concentrationsgrad, welcher den Pflan-

zen besonders genügt und der selbst dann, wenn bei anhaltender Dürre ein grosser Theil der Bodenfeuchtigkeit verdunstet, natürlich nicht überschritten werden kann, weil sich Gyps in ungelöstem Zustande abscheidet, sobald die Menge des im Boden enthaltenen Wassers nicht mehr das 460 fache des vorhandenen Gypses beträgt. Anders bei anderen Salzen, deren Lösung eine grössere ist. Setzt man den Fall, dass die Bodenflüssigkeit ein 460tel ihres Gewichts z. B. eines schwefelsauren Alkalisalzes enthalte, so würde zwar diese Concentration der Pflanzenwurzel sehr zusagen, bei eintretender Dürre würde aber nicht in demselben Masse als Wasser verdunstet, das schwefelsaure Alkali aus der Lösung abgeschieden werden, es würde vielmehr in Folge der Leichtlöslichkeit eine concentrirtere Lösung zurückbleiben, deren Wirkung erfahrungsmässig eine ungünstige auf die Wurzel ist. Dies ist Chaptal's Anschauung von den Vorzügen des Gypses; sie stützt sich, wie die Davy'sche Theorie, auf die Annahme, dass der Gyps direct von den Pflanzen aufgenommen werde.

Die experimentalen Untersuchungen der Neuzeit, unter den älteren vor allen die von Boussingault in Bechelbronn angestellten Versuche beweisen jedoch bald auf das Klarste, dass diese Ansichten durchaus nicht mit der Wirklichkeit im Einklang ständen; die mit den Hülfsmitteln der neueren Wissenschaft ausgeführten Aschenuntersuchungen gegypster und nichtgegypster Pflanzen zeigten, dass eine relative Mehraufnahme von Gyps kaum zu statuiren sei, höchstens liess sie die Hypothese aufstellen, dass der Klee seinen Kalkbedarf mit Vorliebe aus dem fein zertheilten kohlensauren Kalk, wie er bei der Zersetzung des Gypses im Boden entsteht, beziehe, wenigstens entsprach die Menge der durch Gypsdüngung neben Kalk aufgenommenen Schwefelsäure durchaus nicht der Mehraufnahme an Kalk. Wie diese Versuche Boussingault bewiesen, dass der Gyps nicht durch seine Aufnahme als solcher die Erhöhung der Erträge herbeiführe,

so beweisen sie ebenfalls die Nichtigkeit einer andern früher von Boussingault selbst in Gemeinschaft mit Dumas vertheidigten Theorie, nach welcher der Schwefel des Gypses und dessen vermehrte Aufnahme die guten Wirkungen herbeiführen solle. Diese Theorie fusst auf der Annahme, dass die Leguminosen mehr Schwefel enthalten sollten, als die Cerealien, und es scheint in der That nichts plausibler, als dass die vermehrte Zufuhr von Schwefel diese besonders schwefelbedürftigen Pflanzen in ihrem Wachsthume begünstigen müsse. Mit dem Nachweise, dass die Leguminosen nicht mehr Schwefel enthalten als andere Pflanzen, verlor natürlich jene Theorie ihren Boden, wir haben gesehen, dass die Versuche Boussingault's sie auch von anderer Seite her widerlegten. Boussingault schliesst noch im Jahre 1851 das Capitel Gyps in seine *Économie rurale,* mit dem Anspruche, dass allem Anscheine nach die Wirkung unseres Stoffes auf der Zufuhr von Kalk beruhe, er ist übrigens weit entfernt, die Frage als gelöst zu betrachten.

Von anderer Seite trat Liebig an diese Frage heran, er suchte die Wirkung des Gypses aus einem indirecten Einflusse desselben auf die Vegetation zu erklären und fand die Antwort in dem bekannten Versuche Spatzier's. Spatzier hatte in ein mit Pferdemist gut gedüngtes Gartenbeet Erbsen und Bohnen gepflanzt, das Beet eine Linie hoch mit Gyps bestreut und überdacht. Während vor Beginn des Versuches weder die Erde noch der Gyps kohlensaure Salze enthielten, fand sich nach Wochen der grösste Theil des auf der Oberfläche verstreuten Gypses in kohlensauren Kalk verwandelt und noch in der Tiefe von $^1/_2$ Fuss liess sich in der Erde selbst kohlensaurer Kalk nachweisen. Die Wirkung des Gypses sollte nun vornehmlich darin liegen, dass er, der ja aus schwefelsaurem Kalk besteht, sich mit den kohlensaurem Ammoniak des Bodens, respective mit dem im Regenwasser zugeführten kohlensauren Ammoniak in kohlensauren Kalk und in schwefelsaures Ammoniak umsetzt, welche beiden

Körper durch die Pflanze aufgenommen würden, und diese Erklärung galt längere Zeit als die richtige. Sie wurde dann noch dahin modificirt, dass das durch die Gypsung gebildete schwefelsaure Ammoniak nicht allein als directer, Stickstoff zuführender Nährstoff wirke, vielmehr wurde das Hauptgewicht gelegt „auf die Entstehung gerade von schwefelsaurem Ammoniak", einem Salze, dessen Lösung wesentlich zur Verbreitung und Aufschliessung sämmtlicher mineralischer Nahrungsmittel, namentlich der phosphorsauren Alkalien und alkalischen Erden beitrage. Es wurde also die Wirkung des Gypses nunmehr dahin definirt, dass die durch ihn eingeleitete Bildung von schwefelsaurem Ammoniak eine vermehrte Zufuhr von Aschenbestandtheilen und somit eine reichlichere Ernährung der Kleepflanze bedinge, seine Wirkung war, der Hauptsache nach, eine indirecte. Zur Bestätigung dieser bald ziemlich allgemein recipirten Theorie wurden auch Versuche angestellt, von denen hier nur der des Dr. Pincus erwähnt wird, dessen Resultat der Versuchsansteller in folgende Sätze zusammenfasst: Durch Düngung des Klees mit schwefelsauren Salzen, Gyps oder Bittersalz, wird den Pflanzen ein kräftiger Impuls zu einer üppigen Entwickelung gegeben. Eine wirkliche Vermehrung der Ernte an festen und nährenden Bestandtheilen ist durch diese Art der Düngung nur dann möglich, wenn in der Ackerkrume oder wenigstens in einem leicht von den Pflanzenwurzeln zu durchdringenden, warmen, lockeren Untergrund diejenige Menge unorganischer Bestandtheile enthalten ist, die einer üppigen Vegetation entspricht. Das Gypsen nutzt daher nur auf einem im Uebrigen auch fruchtbaren oder wenigstens nicht erschöpften Boden.

Pincus hatte bei seinen Versuchen nicht bloss mit Gyps, sondern auch mit den schwefelsauren Salzen der Magnesia gedüngt, daraus, dass beide schwefelsauren Salze zur Wirkung gelangt waren, ohne dass entweder Kalk oder Magnesia sich in dem gedüngten Klee in

höherem Verhältnisse als in den gedüngten vorgefunden, schliesst er weiter, dass der Gyps hauptsächlich durch die Zufuhr von Schwefelsäure, und die hierdurch begünstigte Bildung von schwefelsaurem Ammoniak in der oben geschilderten Weise wirke. Hiernach hätte nun die Wirkung der Gypsdüngung zu der der Düngung mit schwefelsaurer Magnesia in demselben Verhältnisse als die beiden zugeführten Schwefelsäuremengen stehen müssen; dies war jedoch nicht der Fall!

So, noch immer unentschieden, stand die Frage von der Wirkung des Gypses, als Versuche, welche Liebig anstellte, unerwartetes Licht über den Gegenstand verbreiteten. Liebig brachte verschiedenartige Ackererden in Berührung mit Gypslösung und wies nach, dass der Gyps durch seine Zersetzung mit den Bestandtheilen des Bodens eine grössere Löslichkeit und namentlich eine Verbreitbarkeit des sonst im Boden festgebannten Kalis und der Bittererde ermögliche, dass also durch diese Wirkung des Gypses selbst, welche sich in jede Tiefe erstreckt, gewisse Stoffe aufnahmsfähig für die Kleepflanze oder zugänglich werden, welche es vorher nicht waren.

Die Versuche, welche von Dr. Kreuzhage angestellt sind, wollten nun die experimentale Entscheidung bringen, ob der Gyps direct als Nahrungsmittel oder indirect als Aufschliessungs- und Lösungsmittel bei der Ernährung wirksamer Bodenbestandtheile wirke? Sie fassten dabei vorzugsweise den Punct ins Auge, ob sich die indirecte Wirkung des Gypses, falls man ihm nämlich nur eine solche zuschreiben darf, sich hauptsächlich auf einen einzigen oder auf alle Aschenbestandtheile erstrecke, ob daher seine Unwirksamkeit im gegebenen Falle auf partieller oder auf allgemeiner Bodenerschöpfung beruhe? Im ersteren Falle musste der Gyps durch ein anderes, jenen hauptsächlich wirksamen Bodenbestandtheil in leicht löslicher Form enthaltendes Salz ersetzbar sein, dieses zu findende Salz und der Gyps auf verschiedenen Parcellen zur Anwendung gebracht, müssten wenigstens auf

einen an sämmtlichen Mineralbestandtheilen sonst nicht gerade erschöpften Boden dieselben Ernten geben. Trat dagegen Differenz in der Ernte zu Gunsten des Gypses gegen alle übrigen künstlich, jedoch nur einseitig im Boden vermehrten, mineralischen Nährstoffe ein, so war die letztere Schlussfolgerung gerechtfertigt, die Annahme bestätigt, dass er durch erhöhte Zufuhr aller Aschenbestandtheile wirke.

Dieser Fragestellung gemäss, kommen auf den verschiedenen Versuchsparcellen, die hauptsächlichsten Pflanzen-Nährstoffe einzeln in Gestalt von Gyps, saurem phosphorsauren Kalk, schwefelsaurer Magnesia, schwefelsaurem Kali, schwefelsaurem Natron, salpetersaurem Natron und Chlorammonium zur Anwendung. Es würde zu weit führen, die Zahlen der Versuche vorzuführen, die Ihnen ja später zugehen werden, und ich gehe nunmehr dazu über, Ihnen die Resultate dieser Versuche mit Dr. Kreuzhage's eigenen Worten vorzutragen.

„Das Ernteresultat dieses Versuches, so wie die damit verbundenen Aschenanalysen berechtigen zu folgenden Schlussfolgerungen:"

„1) In dem zum Versuche gewählten Boden waren alle Bedingungen zu einem üppigen Wachsthum der Kleepflanze enthalten, wie der Ertrag von den ungedüngten Parcellen beweist. Die klimatischen Verhältnisse, Witterung und Temperatur übten auf die kräftige Entwickelung der Pflanzen keinen nachhaltig störenden Einfluss aus, Trockenheit scheint die Vegetation des Klees schnell zum Stillstand zu bringen, dagegen viel Regen selbst bei verhältnissmässig niedriger Temperatur dieselbe sehr zu begünstigen."

„2) Von allen Düngmitteln hat allein der Gyps den Ertrag an Klee wirklich auffallend erhöht."

„3) Dieses Plus in der Ernte ist nicht, wie von Einzelnen angenommen wird, auf Rechnung einer vermehrten Wasseraufnahme zu setzen, sondern zeigt sich in der reinen Trockensubstanz wieder."

„4) Der Gyps in seiner Verbindung als schwefelsaurer Kalk, nicht einer seiner Bestandtheile allein, weder der Kalk noch die Schwefelsäure ruft die üppigere Vegetation des Klees hervor, denn jene Bestandtheile in anderer Verbindung einzeln dem Boden in reichlicherer Menge zugeführt zeigen sich wirkungslos. Der günstige Einfluss des Gypses erstreckt sich mehr oder weniger auf sämmtliche Pflanzenorgane, wenn auch eine bevorzugte Stengelbildung nicht ganz abgeleugnet werden kann."

„5) Der Gyps ist kein Nahrungsmittel im gewöhnlichen Sinne des Wortes, denn die unter seinem Einflusse gewachsenen Pflanzen haben der Analyse nach ihre üppigere Vegetation weder einer entsprechend vermehrten Kalk- noch Schwefelsäureaufnahme zu verdanken, wohl aber einer vermehrten Zufuhr sämmtlicher mineralischer Nahrungsmittel. Diese muss also der Gyps als Lösungs-, Aufschliessungs- und Verbreitungsmittel derselben bewirken, er muss wirkungslos bleiben, wo sie im Boden ungenügend vorhanden sind, wo der Boden erschöpft ist."

„6) Einseitige Düngung, d. h. künstliche Vermehrung eines zur Pflanzennahrung dienenden Mineralbestandtheils des Bodens begünstigt die gleichmässig kräftigere Entwickelung der auf diesem wachsenden Pflanzen nicht *), scheint aber auf die bevorzugte Ausbildung einzelner Organe derselben, sei es Blatt, Stengel oder Blüthe hinzuwirken, wie wir das auf den mit Alkalisalzen, namentlich mit schwefelsaurem Kali gedünkten Parcellen schon früher in der augenscheinlich bevorzugten Blattbildung zu beobachten Gelegenheit hatten, und auch jetzt aus

*) Es versteht sich, dass hier nur von einem solchen Boden die Rede ist, der, wie das zum Versuche gewählte Feld, sämmtliche mineralischen Pflanzennahrungsstoffe in hinreichender Menge und aufnahmsfähiger Form enthält, denn im entgegengesetzten Falle, wo also ein Boden an diesem oder jenem Nahrungsstoffe Mangel hat, wird natürlich die künstliche, selbst einseitig vermehrte Zufuhr der fehlenden Stoffe entsprechend wirksam sein.

dem Ernteresultate schliessen können, denn trotzdem, dass damals die genannten Felder scheinbar das üppigste Aussehen hatten, worin uns entschieden die kräftigere und vermehrte Blattbildung täuschte, haben sie bei weitem den niedrigsten Ertrag gegeben, ein indirecter Beweis, dass die Blätter sich auf Kosten der übrigen Organe, namentlich der nicht so in die Augen fallenden Stengel entwickelt hatten. Auch die Aschenanalysen zeugen für den directen Einfluss der Kalisalze, denn die Asche der damit gedüngten Pflanzen zeigte einen bedeutend höheren Kaligehalt, als die der übrigen, dagegen einen entsprechend geringeren Kalkgehalt, wieder ein deutlicher Beweis, dass Kali und Kalk als Pflanzennahrungsmittel sich bis zu einem gewissen Grade, wenn auch nicht in äquivalenten Verhältnissen vertreten können, ja, dem vorliegenden Resultate nach zu urtheilen, auch Kali und Magnesia, denn mit dem erhöhten Kaligehalt sehen wir jedesmal eine verminderte Magnesiaaufnahme verbunden, allein vielleicht auch ein Beweis, dass diese Vertretung so zu sagen eine unnormale ist, denn mit ihr, war eine ungleichmässige, also unnormale Entwickelung der Pflanzenorgane verbunden. Auch die Bestandtheile der übrigen als Düngemittel angewandten Salze zeigen sich in der jedesmaligen Asche, wenn auch in weit geringerem Verhältnisse als bei den Kalisalzen, vermehrt wieder, eine Erscheinung, welche wohl hinreichend dadurch ihre Erklärung findet, dass eben die betreffend vermehrten Aschenbestandtheile durch die Düngung der Pflanze in reichlicherer Menge und leicht aufnahmsfähiger Form dargeboten waren. Die Asche des gegypsten Klees ist die einzige, welche mit der Zusammensetzung der ungedüngten Pflanzen genau übereinstimmt. Der Gyps allein hat den Ernteertrag wesentlich erhöht; diese Erhöhung des Ertrages ist mit einer vermehrten Aufnahme sämmtlicher mineralischer Pflanzennahrungsmittel eng verbunden, also hat der Gyps letztere vermittelt. Er hat nicht als einseitiges Düngmittel gewirkt, ja überhaupt nicht als Düngmittel im gewöhnlichen Sinne des Wortes.“

Besonderes Gewicht ist noch darauf zu legen, dass uns durch den Gyps ein Mittel an die Hand gegeben ist, der Kleepflanze die wichtigsten Nährstoffe gerade in dem Theile des Bodens zur Disposition zu stellen, dem sie hauptsächlich ihre Nahrung entnimmt, und den wir weder mit unseren gewöhnlichen Culturwerkzeugen erreichen, noch durch künstliche Düngmittel bereichern können. Dadurch, dass der Gyps der Absorptionskraft der Ackererde widersteht, gelangt er nicht nur selbst in den Untergrund, wirkt dort zersetzend auf die Mineralbestandtheile und lockert den Boden, sondern er führt auch aus den höher gelegenen Bodenschichten die dort aufgenommenen Zersetzungsproducte den in jene schwer erreichbare Tiefe sich verzweigenden Wurzeln zu. Dieser Einfluss ist, wie gesagt, von grosser Bedeutung, wenn auch freilich aus diesem Versuche mit aller Sicherheit hervorzugehen scheint, dass die Kleepflanze im zweiten Jahre ihres Wachsthums ihre Nahrung keineswegs so ausschliesslich aus dem Untergrunde aufnimmt, sondern dass auch die Ackerkrume ganz wesentlichen Antheil an ihrer Ernährung hat. Wie wäre sonst die oben erwähnte Vermehrung des Kali- und Phosphorsäuregehaltes der Pflanzenaschen durch einseitige Düngung zu erklären, da weder Kali noch Phosphorsäure vermöge der Aksorptionskraft des Bodens in den Untergrund gelangen, also nur von den in den obersten Schichten der Ackerkrume befindlichen Wurzeln aufgenommen werden konnten."

„Wirft man einen Blick auf das Resultat der Proteïnsubstanzbestimmungen, so sehen wir, dass auch in dieser Beziehung die mit Gyps gedüngten Pflanzen den ungedüngten am nächsten stehen, ja fast ganz damit übereinstimmen, ein neuer Beweis, dass sich die kräftigere Entwickelung auf alle Organe gleichmässig erstreckt hat, dass die organischen und unorganischen Nährstoffe sich gegenseitig bedingen. Wirklich auffallend vermehrt finden wir die Proteïnsubstanz nur in den mit schwefelsaurer Magnesia und phosphorsaurem Kalke gedüngten Pflanzen,

zwei Erscheinungen, von denen die letztere nach den vielfachen Beobachtungen über die Abhängigkeit zwischen Phosphorsäure und stickstoffhaltigen Verbindungen im Pflanzenleben nichts Auffallendes mehr haben, während die erstere ohne weitere Erklärung nur als Thatsache hingestellt werden kann."

„Was die Wirkung des phosphorsauren Kalkes anbelangt, welcher dem Ernteresultate nächst dem Gypse entschieden am günstigsten auf die Entwickelung des Klees gewirkt hat, also vielleicht zu der Schlussfolgerung Veranlassung geben könnte, dass der Kalk der wesentliche Factor im Gypse sei, so sei hier hervorgehoben, dass derselbe in Form von mit Schwefelsäure aufgeschlossener Knochenkohle zur Anwendung kam, so dass den vorliegenden Schlussfolgerungen nach zu urtheilen, der günstige Erfolg vielleicht weniger auf Rechnung des phosphorsauren Kalks, als des gleichzeitig in dem Superphosphate zugeführten Gypses zu setzen ist. Auch geht schon daraus, dass das ganze Feld erst im Jahre vorher stark gekälkt war, deutlich genug hervor, dass der Kalk nicht das Wirksame des Gypses sein kann, denn die geringe Menge des im Gypse zugeführten Kalkes kann im Vergleich zu der andern Menge nicht in Betracht kommen."

Mittheilung über den botanischen Garten in Breslau im Jahre 1865;

von

Professor Dr. Göppert.

Dem botanischen Garten sind auch im Jahre 1865 viele werthvolle Geschenke verschiedener Art zugekommen, die wir folgenden gütigen Gebern verdanken:

Den Herren Dr. med. et chir. Hodann, Privatdocenten Dr. Auerbach, Candidaten der Philosophie Engler, v. Uechtritz, Director v. Brackel, DDr. phil.

Milde, Stenzel, Professoren DDr. F. Cohn, Römer und Stenzler, Geh. Medicinalrath Prof. Dr. Lebert, Herr Particulier Adler, Kaufmann Hainauer, Neugebauer, Kärger, Wolf, J. Monhaupt, Hutstein, Stadtgerichtsrath Lehmann, den Candidaten der Pharmacie Fitzau, Schack, Fritze, Freede, Martin, Apotheker Müncke, Pohl, Kruppa, Maschke, Otto; Lehrer Hilse, Oberforstmeister v. Pannewitz, Gen.-Lieutenant v. Jacobi Exc. (werthvolle Agaven und Cactus), Frau Regierungsrath Gossow und Frau Hoflieferant Dietrich, sämmtlich in Breslau; Herr Apotheker Oswald und Herr Kaufmann Oswald in Hamburg, Herr Oberförster Cogho, Oberforstmeister Bormann in Hermsdorf u. K., Lehrer Zimmermann in Striegau, Apotheker Knorr in Sommerfeld, Kobbe in Höxter, Herrmann in Nicolai, Sonntag in Wüstewaltersdorf, Wolf sen. et jun. in Bunzlau, Becker, Director des österreichischen Apotheker-Vereins in Wien (Sendung echter Saffranzwiebeln), Dittrich in Prag, Garten-Inspectoren Schwedler in Schlawentzütz, Stoll in Miechowitz, Hofgärtner Fintelmann auf der Pfaueninsel bei Potsdam, Kaufmann Hartmann in Cudowa, Dr. Schneider in Stolpe, Herr Ober-Gärtner Kittel in Eckersdorf, Apotheker und Conservator Peck in Görlitz, Forstmeister John in Winterberg in Böhmen, Director des botanischen Gartens Dr Ferdinand Müller und Particulier Becker in Melbourne, Professor Ernst in Caraccas, Medicinal-Inspector Dr. Peckolt in Cantogallo in Brasilien, Director Dr. Anderson und Commerzienrath Schiller in Kalkutta, Dr. Leopold Kny von Madeira, Herr Graf von Krockow aus Egypten, Dr. Schweinfurth, Reisender zur Zeit im tropischen Afrika, Director Dr. Regel vom Amur und aus Japan.

Wir bitten um Fortdauer dieser gütigen Berücksichtigung, die wir wohl als einen Beweis der Theilnahme unserer Bestrebungen ansehen dürfen, dem zunächst zu akademischen Unterrichtszwecken bestimmten Garten auch

den Charakter eines zur Verbreitung wissenschaftlicher Erkenntniss dienenden Institutes zu verleihen.

Zur Vermehrung des Pflanzenvorrathes trägt nun auch der Samen- oder Pflanzen-Tauschverkehr bei, welchen die botanischen Gärten Europas, mit Ausnahme Englands, unterhalten, der auch hierbei, unterstützt durch den Inspector des botanischen Gartens, Herrn Nees von Esenbeck, sorgsam unterhalten wird. Zu den 70 bereits gegenseitig verbundenen trat in der letzten Zeit noch Kalkutta; dann Melbourne und Adelaide in Australien, wo ebenfalls ein Deutscher wie in Melbourne, der letzte der berühmten Brüder Schomburg, so eben zum Director des dasigen botanischen Gartens ernannt worden ist.

Unsere Anlagen haben wieder mannigfache Erweiterungen erfahren:

1) Die der Aufstellungen von Früchten, arzneilichen und technischen Producten neben den Mutterpflanzen in den Gewächshäusern, und vom April bis October im Freien: Stämme von Xanthorrhoeen, Fruchtrispen von *Cocos nucifera*, *Caryota* und *Arenga* im jüngeren Zustande, reife Früchte von *Borassus flabelliformis*, Pandaneen (*Pandanus furcatus*); Zapfen der *Sequoia gigantea*, *Pinus Lambertiana*, sämmtlicher Gruppen der Proteaceen, Cycadeen, Zapfen von *Stangeria*, *Ceratozamia*, *Diocon*, *Cycas circinnalis*), Sapindaceae, eine ziemlich vollständige Sammlung medicinisch und technisch wichtiger Hölzer des Handels aus der Familie der Cordiaceae, Verbenaceen, Terebinthaceen, Papilionaceen, Cäsalpinien und Mimoseen, zum Theil Geschenke unseres so hoffnungsvollen hochgeschätzten jüngeren Freundes und Schülers Dr. Kabsch, der jüngst in der Schweiz bei wissenschaftlichen Forschungen durch jähen Sturz sein Leben verlor.

2) Die physiologische durch zahlreiche, die Wachsthumsverhältnisse der Bäume erläuternde Exemplare aus Schlesien, dem Böhmerwalde etc. (wie vor allen schon anderweitig beschriebenen Buchenstamm mit Inschrift und Jahreszahl im Innern und den seinem wirklichen Alter

entsprechenden äusseren Holzlagen von Herrn Apotheker Kruppa).

3) Die paläontologische, eine neue Zierde durch einen schönen 16 Ctr. schweren versteinten Stamm unserer *Araucarites Schrollianus* mit tief in die Masse eingedrungenen Rollsteinchen, aus dem sogenannten versteinten Wald von Radowenz in Böhmen, Geschenk des Herrn Kaufmann Hartmann in Cudowa.

4) Die alpine Partie. Zu den Gruppirungen der Alpenpflanzen nach den Höhenverhältnissen von den Bergalpinen, subnivalen und nivalen Region bis zum Verschwinden der Vegetation, und der des hohen Nordens in beiden Hemisphären, kam noch hinzu eine Anlage dieser zierlichen Gewächse nach natürlichen Familien mit theilweiser Berücksichtigung der geognostischen Unterlage, damit in Verbindung eine Aufstellung von Coniferen in Beziehung auf ihre geographische Verbreitung, welches Moment bekanntlich allen unsern Aufstellungen zu Grunde liegt, da ich es bei der hohen Bedeutung geographischer Studien für alle unsere Verhältnisse und der immer grösseren Ausdehnung des Weltverkehres es auch für eine Aufgabe der botanischen Gärten halte, nach dieser Hinsicht hin die Kenntniss der Pflanzenwelt zu fördern. Meine Herren Collegen Prof. Dr. Schenk in Würzburg und Kerner in Innsbruck haben bereits ähnliche Einrichtungen getroffen, die sich überall leicht ausführen lassen.

5) Eine grössere Ericineen-Partie oder Anlage zu Heide- und Moorpflanzen von europäischen, nordamerikanischen und chinesisch-japanischen Arten.

Zu den hier noch nicht vorhandenen Pflanzenfamilien erlangten wir Repräsentanten der *Taccaceae*, *Xyrideae*, *Burseraceen*, *Lardizabaleen*, *Sauvagesiaceen*, *Erythroxyleae*, doch fehlen von den bis jetzt bekannten 280—290 Familien immer noch an 30, welche freilich mit etwaiger Ausnahme von 10 bis 15 allen anderen botanischen Gärten ebenfalls noch abgehen. Viele systematische, in physio-

logischer, medicinischer und technischer Hinsicht interessante Pflanzen kamen hinzu, von denen wir nur einige als Inhalt unserer Gewächshäuser anführen wollen. Zahlreiche seltenere Orchideen wie *Cattleya Skinneri, Vanda tricolor, Laelia purpurata, Chysis Simminghi, Aerides quinquevulnerum Lindl.* u. m. a., *Dracaena elegans* und *Aubriana Ad. Brongniart, Jonidium Pancherii Ad. Brongniart,* die durch ihre schlauchförmigen Bracteen so interessante *Noronta gujanensis,* die prächtigen Musaceen: *Musa Ensete Bruce,* das grösste krautartige Vegetabil aus Abyssinien, *Strelitzia Nicolai Regel, Strelitzia juncifolia, Urania amazonica,* der Graslilienbaum *Xanthorrhoea arborea* aus Neuholland, Mutterpflanze der *Resina lutea Novi Belgii,* die äusserst seltene *Siphonia elastica,* die Kautschukpflanze Gujana's, Brasiliens, *Castilloa elastica,* die von Mexico, *Paulinia sorbilis,* die Stämmpflanze des in neuerer Zeit oft angewendeten *Guaranins,* die Copaivabalsam-Pflanze, *Quassia Simaruba* und Nelkenbaum; *Anacardium occidentale,* dessen Früchte das viel gebrauchte Cardol liefern; *Erythroxylon Coca,* die wohl über Gebühr berühmte Cocapflanze; *Myroxylon Pereira,* peruanische Balsampflanze aus Salvador, die nach Donat und Hanbury allein den Perubalsam liefert, wie endlich festgestellt zu sein scheint; mehrere Cinchonen, deren wir jetzt 10 Arten cultiviren, noch 3 Cycadeen, deren Artenzahl nun 25, fast die Hälfte der bekannten, beträgt, den so giftigen dornigen Manzinellebaum (*Hippomane spinosa L.*), an 20 Palmenarten (im Ganzen jetzt 110 Arten), unter denen die leider nur zu langsam wachsende Palmyra-Palme Ostindiens (*Borassus flabelliformis*), die Catechupalme, kletternden *Calamus*-Arten, deren Frucht das Drachenblut, die Stengel des viel verwendeten Stuhlrohrs, fälschlich Bambusrohr genannt, liefern, *Raphia Ruffia Mart.,* die Sagopalme von Madagascar, *Plectocomia elongata Mart.,* die luftwurzelreiche *Iriartea exorrhiza, Maximiliana regia,* Entdeckungen von Martius, des mit Recht hochgefeierten Monographen dieser Familie.

Wie es uns einst gelang, in Folge der von uns begründeten Obst- und Gartenbau-Section die Cultur von Dracaeneen, Coniferen und Farn hieselbst zu verbreiten, so wollen wir bei dieser Gelegenheit auch die Pflege der hier als Zimmerpflanzen noch wenig gekannten Palmen empfehlen, wozu sie sich eben so gut wie jene eignen und auch an Schönheit weit übertreffen. Chamaedoreen-, Rhapis-, Latanien-, Phoenix-, Chamaerops-Arten verdienen in dieser Hinsicht vor andern genannt zu werden. Um das Interesse, welches sich an viele dieser wie für das Leben der tropischen Völker so bedeutungsvollen Gewächse knüpft, noch zu erhöhen, verweisen wir auf die interessante Schrift unseres berühmten Reisenden und Botaniker's Berthold Seemann über die Palmen, dem so eben das ehrenvolle Amt der Sorge für die im Mai in London zu eröffnende internationale botanisch gärtnerische Ausstellung anvertraut ward.

Beim Eintritt der frostfreien Jahreszeit wird auch der Besuch unserer grösseren Gewächshäuser einschliesslich des Palmenhauses eröffnet werden, worüber ich mir noch nähere Mittheilungen mit Hinweisungen auf ihren Inhalt vorbehalte.

III. Monatsbericht.

Neue Quelle für Wismuth und Tellur.

Das Wismuth ist jetzt so gesucht, besonders zu Porcellan-Lüstrefarben, dass es hoch im Preise gestiegen ist; das Tellur, das in Ungarn und Siebenbürgen mit Golderzen vorkommt, ist eines der seltensten Metalle. D. Forbes, ein Engländer, berichtet nun, dass man in Bolivia, auf $^2/_3$ Höhe des Illimani, des höchsten Berges der Anden, (15,000 Fuss) ein Wismutherz gefunden hat, das 5 Proc. Tellur enthält. Die Gewinnung dürfte freilich mit grossen Schwierigkeiten verbunden sein, die das Vorkommen in 15,000 Fuss Höhe über dem Meere und eben unterhalb der Grenze des ewigen Schnees bedingt. (*Bresl. Gewbebl. 1865. No. 10.*) *B.*

Ueber die Constitution des Kupferwismutherzes.

Für dieses Erz sind bis jetzt folgende Formeln aufgestellt worden:

I. $3\,Cu^2S, BiS^3$ (von Kobelll);
II. $3\,Cu^2S, BiS^3 + x\,Bi$ (Schneider);
III. $2\,Cu^2S, BiS^3$ (Schenk).

Hilger hatte Gelegenheit, ein Erz dieser Art aus Wittichen im badischen Schwarzwalde zu analysiren. Zunächst constatirte er, dass im Gegensatz zu den Angaben von Schneider metallisches Wismuth dem Mineral nicht beigemengt ist. Zur quantitativen Analyse wurde das Erz in Salpetersäure gelöst und aus dieser Lösung dann das Wismuth als $(2\,BiO^3, BiCl^3)$, das Kupfer als Rhodanür gefällt. Kobalt war nicht nachzuweisen, dagegen Eisen und geringe Mengen von Blei und Silber. Die Resultate der Analysen waren:

		Spec. Gew. 4,3. (Berechnete Schwefelmenge.)
S =	18,21	—
Cu =	36,91	9,31
Fe =	3,13	1,79
Bi =	41,53	9,58
	99,78	20,68

Menge des Cu^2S ..... = 46,22
FeS auf Cu^2S berechnet = 8,88 BiS^3 = 51,11
Cu^2S = 55,10.

Daraus $\frac{51,11}{3200}$ (Atomgewichte des BiS^3) : $\frac{55,10}{993,2}$
= 1 : 3,48.

Hiernach stellt Hilger für das Erz die Formel $3\,Cu^2S, BiS^3$ auf. Das ist die von Schneider angegebene, mit Wegfall des metallischen Wismuths. Das Eisen, als isomorphes Schwefelmetall, ist indess aus der Formel nicht auszuschliessen und demnach die Zusammensetzung des Erzes durch $3\,(Cu^2S, FeS), BiS^3$ auszudrücken. (*Poggend. Annal. Bd. 125. 1865.*) *B.*

Die natürliche antimonige Säure von Borneo.

Neben dem auf dieser Insel in bedeutender Menge gewonnenen Schwefelantimon kam schon seit längerer Zeit ein weisslich-gelbes Mineral vor und gelangte auch nach Europa. Da dasselbe mit manchen Feldspatharten Aehnlichkeit hat, wurde dasselbe als werthlose Gangart weggeworfen. Jetzt stellt sich heraus, dass dies natürliche antimonige Säure oder antimonsaures Antimonoxyd ist und dass dasselbe in der reinsten Form 65 Procent metallisches Antimon enthält, während das reinste Schwefelantimon nur 45 Proc. Metall liefert. Reducirt wird das feingepulverte Erz mit einem Gemenge von Kohle, Pottasche oder Weinstein und Soda, auch wird dasselbe nach dem Rösten und Poliren als gelblich-weisse Farbe zu Anstrichen verwandt, da dieselbe eben so gut deckt als Bleiweiss, ohne so giftig zu sein. (*Bresl. Gewerbebl.*)
Bkb.

Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Arsen- und Antimonwasserstoff.

Leitet man Arsenwasserstoff durch concentrirte Schwefelsäure (von 1,78 spec. Gew.), so scheidet sich alsbald ein flockiger Niederschlag von dem Aussehen des festen Arsenwasserstoffes, wie ihn Wiederhold beschrieben, ab. Später kann in der Flasche Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden und zuletzt scheidet sich gelbes Schwefelarsen ab. Der braune Niederschlag besteht aus Arsen, Schwefel und Wasserstoff in abwechselnden Verhältnis-

sen. Je länger man den Gasstrom durchleitet, um so schwefelhaltiger wird er; nach 1 Stunde Hindurchleiten erhielt Th. Humbert eine Verbindung mit 95,00 — 94,83 — 95,04 As und 4,60 — 4,64 — 4,61 S; eine andere Probe, erlangt durch längeres Einleiten, bestand aus 88,45 As und 9,13 S.

Auch Antimonwasserstoffgas wirkt reducirend auf Schwefelsäure ein. Es scheidet sich ein schwarzes, sammtglänzendes Pulver ab, welches nach Umständen Antimon, verbunden mit Wasserstoff, oder ein Gemenge von Antimonwasserstoff und Schwefelantimon ist. Gleichzeitig tritt Schwefelwasserstoff dabei auf. (*Journ. für prakt. Chemie. Bd. 94. 1865.*) *B.*

Drittel-arsenigsaures Bleioxyd.

Löst man nach A. Streng frisch gefälltes Bleioxydhydrat in Kali oder übersättigt man ein gelöstes Bleioxydsalz mit Kali und versetzt die Lösung mit einer kalischen Auflösung von arseniger Säure, so entsteht ein weisser, anfangs sehr feinkörniger, später etwas mehr flockig werdender Niederschlag, der in Kali unlöslich oder doch sehr schwer löslich ist. Dieser Niederschlag bildet nach dem Auswaschen und Trocknen ein weisses Pulver und ist nach der Formel 3 PbO, AsO^3 zusammengesetzt. Am Lichte wird der Körper langsam geschwärzt und durch Wasser wird er zersetzt, indem ihm arsenige Säure entzogen wird. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXIX. 238 — 243.*) *G.*

Kupfer mit Antimon zu überziehen.

Nach Dullo werden in 1 Quart Weingeist 4 Loth Antimonchlorür gelöst und so lange Salzsäure zugegossen, bis die Lösung klar ist. In diese Lösung stellt man den blank geputzten Gegenstand etwa 3/4 Stunden lang und erhält so einen festen, glänzenden Ueberzug von Antimon. Selbst Gusseisen nimmt den Ueberzug an, aber erst, nachdem man es mit Kupferchlorid in alkalischer Lösung verkupfert hat. (*Deutsche illustr. Gewbeztg. 1865. 2.*) *B.*

Anwendung des Cuprum nitricum.

Dieses Salz ist mit Erfolg in mehren Fällen von Rachen- und Zungengeschwüren und bei ähnlichen Affec-

tionen von W. Moore in Irland angewendet worden. Um die Application dieses Aetzmittels ohne Gefahr auszuführen, trocknet man zunächst die geschwürige Fläche gut ab und befeuchtet dieselbe nach vollbrachter Cauterisation mit etwas Oel. Ebenso hat Granes eine concentrirte Lösung dieses Salzes zum Betupfen schwammiger Schankergeschwüre, eine mehr verdünnte Lösung dagegen zu Injectionen bei Tripper und chronischen Hämorrhagien benutzt. (*Ztschr. für Pharm. Heft 41.*) *B.*

Kupferchlorür.

Die Eigenschaften des Kupferchlorürs sind nach Wöhler kurz folgende:

Die Empfindlichkeit des weissen Kupferchlorürs, sich am Lichte dunkel zu färben, ist besonders an dem in kleinen Tetraëdern krystallisirten Chlorür wahrzunehmen. Sie ist so gross, dass schon nach fünf Minuten die Krystalle im directen Sonnenlichte vollkommen dunkelkupferfarben und metallglänzend werden. Im Sonnenschein betrachtet, könnte man sie für Krystalle von metallischem Kupfer halten. Das Chlorür muss sich dabei zur Verhütung der Oxydation in wässeriger schwefliger Säure befinden. Die Veränderung geht indessen nur an der Oberfläche der Masse vor sich, indem die undurchsichtig gewordenen Krystalle den Zutritt des Lichts zu den darunter liegenden abhalten. Die schweflige Säure ist hierbei ohne Mitwirkung, die Veränderung findet auch unter reinem Wasser statt. Auf das geschmolzene trockne Chlorür dagegen wirkt das Licht nicht. Bei starker Vergrösserung erscheinen die kupferfarbenen Blättchen mit bläulicher Farbe durchscheinend. An der Luft oxydiren sie sich eben so stark wie im farblosen Zustande zu grünem Oxychlorid. In Salzsäure sind sie leicht löslich, Kali fällt daraus gelbes Oxydulhydrat. Wahrscheinlich ist dieser kupferfarbene Körper ein Oxychlorür, entstanden unter gleichzeitiger Bildung von Chlorwasserstoff.

Die zweckmässigste Darstellungsweise des krystallinischen Kupferchlorürs besteht darin, dass man Kupfervitriol und Kochsalz zu gleichen Aequivalentgewichten in der eben erforderlichen Menge Wassers auflöst und in diese Lösung schwefligsaures Gas leitet. Das Chlorür scheidet sich als ein aus kleinen Octaëdern bestehendes weisses Krystallpulver ab, das man mit wässeriger schwefliger Säure durch Decantiren auswäscht. Man

kann es nicht ohne Veränderung mit reinem Wasser waschen. Es wird dadurch zuerst gelb und dann hellbraun oder violett. In siedendem Wasser wird es zuerst gelb, dann lebhaft ziegelroth. Auch diese Substanz, die wahrscheinlich ein Oxychlorürhydrat ist, wird in Berührung mit der Luft schon nach kurzer Zeit grün. (*Ann. der Chem. u. Pharm. CXXX. 373—374.*) *G.*

Lösung einiger Metalloxyde in schmelzenden kaustischen Alkalien.

Bringt man nach Stan. Meunier's Angabe kleine Mengen von Quecksilberoxyd in geschmolzenes Kali, so löst sich dasselbe mit der grössten Leichtigkeit. Hierbei wird kein Gas entwickelt und bei Reinheit der Substanzen entsteht eine farblose Lösung. Im entgegengesetzten Falle ist dieselbe mehr oder weniger grünlich gefärbt. Die Menge des Quecksilberoxyds, welche sich in einer bestimmten Menge Kali lösen kann, ist sehr beträchtlich, lässt sich aber nicht genau bestimmen, die Masse wird gelblich und nimmt die Consistenz eines dicken Oeles an. Beim Abkühlen färbt sich die Lösung, und durch Waschen mit Wasser erhält man ein Pulver, dessen Farbe und Zusammensetzung von den Umständen des Versuches abhängen. Man kann ein Product von immer gleicher Zusammensetzung erhalten, wenn man wie folgt verfährt: man erhitzt das Kali in einer Silberschale und vor dem völligen Schmelzen setzt man das Quecksilberoxyd in viel geringerer Menge zu als sich darin lösen kann. Bei 400^{0} beginnt die Lösung. Sobald alles Kali geschmolzen ist, ist auch alles Quecksilberoxyd verschwunden. Man hört nun mit dem Erhitzen auf und lässt sehr langsam abkühlen. Unter diesen Umständen erhält man eine braunviolette Masse. Wenn dieselbe vollständig erkaltet ist, behandelt man sie mit so viel Wasser als eben nöthig ist, um das überschüssige Kali zu lösen, und man erhält ein braunviolettes, gemischt mit einem grünvioletten Pulver, welches viel leichter als jenes ist und sich auch deshalb leicht durch Schlämmen von demselben trennen lässt; beide sind Verbindungen von Quecksilberoxyd und Kali, deren Zusammensetzung Meunier indess noch nicht hat bestimmen können. Unter dem Mikroskope zeigt sich die violette Verbindung grösstentheils aus Krystallen bestehend. Die grüne Verbindung ist amorph.

Der violette Körper wird durch fortgesetztes Waschen zersetzt, doch nicht vollständig. Nach vierstündigem Sieden mit destillirtem Wasser enthält er immer noch eine geringe Menge Kali, wegen dieser Zersetzbarkeit ist es schwer, diese Verbindungen von dem anhaftenden Kali zu befreien. Meunier empfiehlt dazu Waschen mit absolutem Alkohol.

Lässt man die geschmolzene Masse tropfenweis in kaltes Wasser fallen, so entsteht ein gelblicher Niederschlag; sehr ähnlich dem gelblichen Quecksilberoxyd. Er ist der grünen Verbindung ähnlich. Dieser Körper entsteht auch, wenn man die Schmelze sehr lange flüssig erhält.

Natron giebt dieselben Erscheinungen. Wismuthoxydul löst sich ebenfalls in schmelzendem Kali oder Natron. Es giebt auch zwei Verbindungen, die viel Kali enthalten und in Form grauweisser krystallinischer Pulver erscheinen. Meunier hält es nicht für unmöglich, auf diese Weise wismuthsaures Kali oder Natron zu erhalten.

Auch Cadmiumoxyd ist in geschmolzenem Kali oder Natron löslich und giebt graue amorphe Verbindungen, welche vielleicht denen des Zinks mit den Alkalien entsprechen. (*Compt. rend. T. 60. — Chem. Centrbl. 1865. 23.*) *B.*

Ueber Bereitung von Quecksilberchlorid.

Die Verwendung des Quecksilberchlorides, des sogenannten Sublimats, welche seit einigen Jahren in so grossartigem Massstabe in der chemischen Technik statt findet, liess eine leichter ausführbare und eine wohlfeilere Methode der Darstellung desselben, als die Vorschriften, welche die pharmaceutische Chemie für die Bereitung von Sublimat giebt, als wünschenswerth erscheinen. Mit wenigen Ausnahmen wenden die Vorschriften der pharmaceutischen Chemie das Princip der Sublimation, einer im Grossen langwierigen und gesundheitsschädlichen Operation an, die, wenn es sich um die Darstellung eines technischen Präparats handelt, auf eine irgend mögliche Weise, ausgeschlossen werden muss. Das Verfahren auf nassem Wege, welches auf dem Lösen von Quecksilberoxyd in Salzsäure begründet und in der That das in den meisten chemischen Fabriken zur Darstellung des Quecksilberchlorids und zwar mit Erfolg angewendete ist,

hat aber auch seine Schattenseite. Die Schattenseite dieser Methode ist eine Folge des Umstandes, dass der Darstellung des Quecksilberchlorids die des Oxydes vorangehen muss, und das Quecksilberoxyd lässt sich im Grossen nur mit Aufopferung grosser Mengen Salpetersäure bereiten. Lässt sich die Anwendung der letzteren, mit welcher unangenehme Arbeiten, wie Mischen des erhaltenen Quecksilbernitrats mit Quecksilber und Erhitzen des Gemenges verknüpft sind, umgehen, so ist für die Darstellung des Quecksilberchlorids schon viel gewonnen. Rudolph Wagner schlägt deshalb folgende Methode vor, die sich darauf gründet:

1) dass beim Erhitzen von Quecksilber mit concentrirter Schwefelsäure bis zum völligen Verschwinden des Quecksilbers neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd sich bildet, welches in 100 Th. aus 73 Th. Quecksilberoxyd und 27 Th. Schwefelsäure besteht. Die dabei sich bildende schweflige Säure dient, wie unten angegeben werden wird, zur Darstellung von Quecksilberchlorür oder zur Bereitung von schwefligsaurem Kalk oder von unterschwefligsaurem Natron.

2) dass beim Behandeln von neutralem schwefelsauren Quecksilberoxyd mit einem grossen Ueberschuss siedenden Wassers dieses Salz in ein basisches Salz (sog. Mineralturpeth), das in 100 Th. aus 90 Th. Quecksilberoxyd und 10 Th. Schwefelsäure besteht, zerfällt;

3) dass neutrales wie basisches schwefelsaures Quecksilberoxyd durch Salzsäure vollständig zersetzt werden in Quecksilberchlorid und in freie Schwefelsäure. Bei der neuen Methode der Quecksilberchloridbereitung ist mithin das in der Salzsäure aufzulösende — mit Hülfe von Salpetersäure dargestellte — Quecksilberoxyd durch das basisch schwefelsaure Quecksilberoxyd ersetzt;

4) die durch die Operationen 2 und 3 erhaltenen sauren und quecksilberhaltigen Flüssigkeiten werden auf geeignete Weise verwendet, am rationellsten, wenn es der Modus der Wärmeproduction in der Fabrik gestattet, in der Art, dass man die Flüssigkeit wieder in concentrirte Schwefelsäure überführt und von Neuem zum Auflösen von Quecksilber anwendet. Auch lässt sich das schwefelsaure Quecksilberoxyd mittelst Baryt fällen, und aus dem aus Quecksilberoxyd und Barytweiss bestehenden Niederschlage das Quecksilberoxyd durch Salzsäure ausziehen;

5) die sich durch die Operation 1 entwickelnde schweflige Säure wird entweder sofort verwendet oder in

einem Gasometer aufgefangen, welcher dieselbe Einrichtung hat wie das Chlorgasometer der Papierfabriken. Die schweflige Säure wird entweder zur Darstellung von Calomel (nach Wöhler's Methode) verwendet, oder zur Darstellung von unterschwefligsaurem Natron, schwefligsaurem Ammoniak oder zum Zersetzen von Schwefelwasserstoff. Die vortheilhafte Verwendung der schwefligen Säure zum Zersetzen des Schwefelwasserstoffs, der bei so vielen Processen massenhaft als Nebenproduct auftritt, ist in England schon längst gebräuchlich.

Die zuerst von Berzelius beobachtete Eigenschaft des Chlormagniums, in wässeriger Lösung Quecksilberoxyd beim Erhitzen zu lösen, (55,5 Th. Chlormagnium lösen 108 Th. Quecksilberoxyd) um unter Abscheidung von Magnesia 135,5 Th. Quecksilberchlorid zu bilden, welche später von H. Rose zur Trennung der Magnesia von den Alkalien anzuwenden vorgeschlagen wurde, lässt sich demnach auch zur Darstellung des Sublimats im Grossen verwenden. Durch Fällen aus einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit Aetznatron erhaltenes und gut ausgewaschenes gelbes Quecksilberoxyd löst sich schon in der Kälte sofort in einer Chlormagnesiumlösung, wobei die entsprechende Menge Magnesia gefällt wird. Die chlormagniumhaltigen Flüssigkeiten, die bei der Verarbeitung des Carnallits erhalten werden, können demnach zur Quecksilberchloridbereitung dienen. Man kann das Quecksilberoxyd ohne Weiteres in einer Carnallitlösung durch Erhitzen lösen und die von der abgeschiedenen Magnesia durch Absetzenlassen getrennte Flüssigkeit verwenden, wenn das Quecksilberchlorid zu gewissen technischen Zwecken wie zum Imprägniren von Schwellen dienen soll, in welchem Falle eine Verunreinigung mit Chlorkalium nicht nachtheilig ist. Die durch Abdampfen der mit Quecksilberoxyd gesättigten Flüssigkeit erhaltene trockene Salzmasse, aus 78,7 Th. Quecksilberchlorid und aus 21,3 Th. Chlorkalium bestehend, kann eben so gut wie das reine Quecksilberoxyd zur Darstellung der von Rammelsberg zuerst dargestellten Rosanilinsalze Verwendung finden. (*Polyt. Notizbl. 1865. 11.*) *B*

Umwandlung von Calomel in Sublimat.

Sogenannte Lang'sche Pillen, welche Calomel enthalten und längere Zeit aufbewahrt waren, zeigten bei einer

genaueren, von A. Claus ausgeführten Untersuchung, dass sich der grösste Theil des Calomels in Sublimat und metallisches Quecksilber umgesetzt hatte, von denen man letzteres ganz leicht, schon mit einer einfachen Loupe, in Gestalt kleiner Tröpfchen erkennen konnte. Hiernach kann also Calomel unter gewissen Umständen bei langem Aufbewahren freiwillig in Quecksilber und Sublimat zerfallen und Anlass zu Vergiftungen geben, welche in dem Falle, der Gelegenheit zu dieser Beobachtung geboten hatte, in der That eingetreten war. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXIX. 212.*) *G*

Quecksilbersulfid löslich in Schwefelammonium.

A. Claus hat bei Gelegenheit einer gerichtlich-chemischen Untersuchung gefunden, dass frisch gefälltes reines Schwefelquecksilber stets zu einem geringen Theile in Schwefelammonium löslich ist. Durch Säuren wird es aus dieser Lösung wieder gefällt und ertheilt dem gleichzeitig mit fallenden Schwefel eine graue, schmutziggelbliche Färbung, die leicht zur Verwechselung mit Schwefelarsen Veranlassung geben kann, indem diese Niederschläge beim Schmelzen mit Soda und Cyankalium im Kohlensäurestrom schwarze Spiegel liefern. Die Spiegel rühren aber von Schwefelquecksilber her, die sich von Arsenspiegeln, durch die tiefer schwarze Farbe, durch ihr Verhalten beim Erhitzen, durch die Unlöslichkeit in Salpetersäure und durch die Amalgamirung eines in die Königswasserlösung gelegten Kupfer- oder Goldblättchens leicht unterscheiden lassen. Dass nicht metallisches Quecksilber, sondern Schwefelquecksilber sublimirt, hat seinen Grund lediglich in der überschüssigen Menge freien Schwefels. (*Annal. d. Chem. u. Pharm. CXXIX. 209—211.*) *G.*

Ueber Schwefelquecksilber und einige Sulfosalze.

Die Resultate einer ausführlichen Arbeit von C. Barfoed in Kopenhagen über Schwefelquecksilber und einige Sulfosalze sind in Folgendem enthalten:

1) Der schwarze Niederschlag, welchen die Quecksilberoxydulsalze mit Schwefelwasserstoff oder farblosen Schwefelammonium (H^4NS) geben, ist keine selbstständige Verbindung, Hg^2S, sondern ein mechanisches Gemenge von Quecksilber und Quecksibersulfid.

2) Dieser schwarze Niederschlag widersteht daher

auch nicht der Salpetersäure. Durch Behandlung damit wird das freie Quecksilber wie gewöhnlich oxydirt, also nach den Umständen zu salpetersaurem Quecksilberoxydul oder zu salpetersaurem Quecksilberoxyd, und im letzten Falle wird der ganze Niederschlag in salpetersaures Quecksilberoxysulfid 2 HgS, HgO, NO^5, welches ungelöst bleibt, und salpetersaures Quecksilberoxyd, welches sich löst, umgebildet.

3) Das salpetersaure Quecksilberoxysulfid, auch auf anderen Wegen gebildet, ist beinahe unlöslich in Salpetersäure. Von Salzsäure wird es sogleich in gelbes Quecksilbersulfochlorid, welches mehr Schwefelquecksilber als HgCl + 2 HgS enthält, umgebildet, aber durch Erwärmung damit wird es ganz zersetzt und unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelsäure gelöst. — Von mittelstarker Schwefelsäure wird es einfach in weisses schwefelsaures Quecksilberoxysulfid 2 HgS, HgO, SO^3 umgebildet. Von Schwefelsäure von 1,84 wird es unter Entwickelung von schwefliger Säure in schwefelsaures Quecksilberoxyd zersetzt.

4) Das schwarze Quecksilbersulfid ist unter gewöhnlichen Umständen in Salpetersäure unlöslich und wird auch nicht auf eine sichtbare Weise davon angegriffen. Aber durch lange fortgesetzte Behandlung damit in der Wärme wird es zuletzt in weisses salpetersaures Quecksilberoxysulfid, welches ungelöst bleibt, und in Schwefelsäure, die sich neben einer Spur von Quecksilber löst, umgebildet.

5) Das Quecksilbersulfid ist in Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium unlöslich. In Schwefelnatrium gelöst, kann es daher auch durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Hieraus folgt:

Wenn man in der Analyse einen Schwefelwasserstoffniederschlag erhalten und sich durch eine vorläufige Prüfung mit Schwefelammonium überzeugt hat, dass derselbe nur die in Schwefelammonium unlöslichen Stoffe: Schwefelquecksilber, -silber, -kupfer enthalten kann, so kann man nicht das Quecksilber durch einfache Behandlung mit Salpetersäure von den übrigen trennen, sofern es als Oxydul anwesend war, also zum Theil als freies Quecksilber in dem Schwefelwasserstoffniederschlage enthalten ist. Um die Methode mit Salpetersäure anzuwenden, muss alles Quecksilber an Schwefel gebunden sein. Diese Bedingung wird erfüllt sein, wenn die gegebene Lösung das Quecksilber nur als Oxyd enthält, also mit Salzsäure

keinen Niederschlag von Quecksilberchlorür giebt; oder wenn sie vor der Fällung mit Schwefelwasserstoff mit Salzsäure gefällt und filtrirt wird; oder wenn der Schwefelwasserstoffniederschlag mit gelbem Schwefelammonium erwärmt wird, ehe er mit Salpetersäure behandelt wird, denn dadurch wird das freie Quecksilber in Schwefelquecksilber umgebildet. Die bekannte analytische Methode, den Schwefelwasserstoffniederschlag mit gelbem Schwefelammonium zu behandeln, ist daher nach Barfoed als der richtige Weg der Analyse bezeichnet worden. (*Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 93. 4.*) *B.*

Auffindung neuer Erzgänge bei Annaberg, Königreich Sachsen.

Man hat, wie das „Dr. J." meldet, in der Nähe des neuen Chemnitz-Annaberger Bahnhofs reiche Erzgänge angefahren. Dieselben bestehen aus Wismuth-, Kobalt-, Rothgiltig- und Glaserz. Um die Wichtigkeit dieses Fundes darzuthun, fügen wir die Bemerkung bei, dass das Wismuth in hohem Preise steht und jetzt für den Centner 400 Thlr., oft bis 800 Thlr. bezahlt werden und das Kobalterz sehr gesucht und auch ziemlich theuer ist. Das Rothgiltigerz enthält bis 80 Proc. des feinsten weichen Silbers, während das Glaserz um ein wenig geringeres, spröderes und härteres Silber (etwa auch 60 bis 80 Proc.) liefert. Bei der grossen Mächtigkeit und Reichhaltigkeit der angebrochenen Erzgänge und der geringen Teufe der Grube (35 Lachter) steht für die nächste Zeit eine bedeutende Ausbeute aus derselben in Aussicht. (*Magdeb. Presse. 1865. 137.*) *B.*

Verfahren, gelb oder schwarz angelaufene Silbermünzen und Medaillen, wie auch Silbergeräthschaften augenblicklich wieder zu reinigen.

Nach Münzwardein Rössler hält man sich hierzu einige Unzen einer mässig concentrirten Cyankaliumlösung in einem Fläschchen vorräthig, ein Quantum, was für längere Zeit ausreicht. Bei der Reinigung von Münzen, Medaillen und kleineren Gegenständen stellt man drei Gläser neben einander, wovon das eine mit Cyankalium, die beiden anderen mit destillirtem Wasser gefüllt sind. Hierauf taucht man die mittelst einer messingnen Pincette oder Zange erfassten Gegenstände einzeln in die Cyan-

kaliumlösung; wie durch einen Zauber sieht man da den schmutzig-gelben oder bräunlichen Ueberzug auf denselben verschwinden. Dann spült man die Gegenstände rasch im zweiten und dritten Glase ab und trocknet sie schliesslich mit einem leinenen Tuche ab. An grösseren Gegenständen, wie z. B. an Löffeln, Kannen, Leuchtern u. dergl. benetzt man die gelb gewordenen Stellen mittelst eines kleinen mit der Cyankaliumlösung getränkten Pinsels oder baumwollenen Bäuschchens. Das Verfahren findet in gleicher Weise auch auf vergoldete Gegenstände Anwendung. (*Polyt. Notizbl. 1865. 16.*) *B.*

Ueber eine neue Silbertitrirmethode.

Zu dieser Methode wendet H. Vogel Jodkalium als Fällungsmittel und als Indicator salpetrige Säure haltige Salpetersäure und Stärke an. Mischt man eine Silberlösung mit salpetriger Salpetersäure und Stärkelösung, so entsteht auf Zusatz von Jodkalium ein Niederschlag von Jodsilber, und gleichzeitig wird die Flüssigkeit durch Bildung von Jodstärke blau. Diese Färbung verschwindet jedoch, so lange noch die geringste Spur Silberlösung in Ueberschuss vorhanden ist, beim Schütteln augenblicklich; erst wenn man den Punct erreicht hat, wo das Silber ausgefällt ist, färbt ein einziger überschüssiger Tropfen Jodkaliumlösung die Flüssigkeit dauernd blau oder blaugrün. Es bleibt sich hierbei für das Endresultat völlig gleich, ob die Fällung durch Jod direct oder indirect vor sich geht, denn in allen Fällen wird durch 1 At. Jod 1 At. Silber niedergeschlagen

$$KJ + AgO, NO^5 = KO, NO^5 + AgJ.$$

$$6J + 6(AgO, NO^5) = AgO, JO^5 + 5\,AgJ.$$

Für die photographische Praxis, wo es hauptsächlich darauf ankommt, den Procentgehalt an Silbernitrat in einer Silberlösung zu erfahren, hat Vogel die Probe folgendermassen eingerichtet:

1) Jodkaliumlösung. 10 Grm. reines trockenes Jodkalium in der Literflasche gelöst, bis zur Marke mit Wasser gefüllt und dann noch 23,4 C.C. Wasser hinzugefügt (1 C.C. = 0,01 Grm. Silber).

2) Salpetrige Säure haltige Salpetersäure. 1 Grm. reiner Eisenvitriol in 1000 Grm. reiner Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gelöst. Wird diese Flüssigkeit nach längerer Zeit unbrauchbar, so setzt man wieder einige Bröckchen Eisenvitriol zu.

3) Stärkelösung. 1 Th. Stärke mit 100 Th. Was-

ser gebrüht, geklärt und auf 100 C.C. 20 Th. reiner pulverisirter Salpeter zugesetzt. Bei der Ausführung nimmt man von der zu prüfenden Silberlösung 1 C.C., setzt 1 C.C. Salpetersäure und 10—12 Tropfen Stärke zu, dann lässt man aus der Bürette mit einiger Vorsicht so lange Jodkalium hinzu, bis die Färbung langsamer verschwindet (bei silberreichen Flüssigkeiten entsteht Anfangs gar keine Färbung, sondern nur gelbes Jodsilber) und schüttelt heftig. Schliesslich genügt ein einziger Tropfen, um eine dauernde blaue oder grüne Färbung hervorzubringen. Die abgelesenen Bürettengrade geben unmittelbar den Silbersalzgehalt von 100 C.C. der Flüssigkeit in Grammen an. Bei starker Silberlösung muss man etwas mehr Stärke zusetzen.

Durch 50 ausgeführte Proben überzeugte sich Vogel, dass diese Methode durch Gehalt an Säure, durch organische Substanzen u. s. w. nicht in ihrer Genauigkeit beeinflusst wird. Nur bei Gegenwart von Substanzen, welche die Jodstärkelösung zerstören, als Quecksilbersalze, Zinnoxydul, arsenige Säure u. s. w., oder die Lösung färben, wie z. B. Kupfer, ist die Methode nicht anwendbar. (*Poggend. Ann. Bd. 124. 1865. — Chem. Centrbl. 1865. 19.*)

B.

Eine neue Methode der Extraction des Goldes aus seinen Erzen.

Nach Crace Calvert löst Chlorwasser mit vielem Sande gemischtes Gold nur unvollständig, wogegen Chlor im Entstehungsmomente dasselbe völlig auflöst. Zu dem Ende wird das fein gepulverte Erz mit 1 Proc. Braunstein oder einem Gemenge von 2 Th. Kochsalz und 2 Th. Braunstein gemengt und in Gefässen mit Doppelböden 12 Stunden lang in Berührung mit Salzsäure, beziehentlich verdünnter Schwefelsäure, gelassen; es wird nun Wasser zugefügt, die erhaltene Lösung mehrmals durch das Erzpulver hindurch filtrirt und schliesslich aus derselben das Kupfer und das Gold durch metallisches Eisen, beziehentlich Eisenvitriol, ausgeschieden. Ist auf Silber Rücksicht zu nehmen, so muss das Chlor aus Schwefelsäure, Braunstein und Kochsalz entwickelt, oder von dem letztern 6 Th. statt 3 Th. genommen werden, damit das Chlorsilber gelöst wird. Das Silber wird dann durch Kupferplatten niedergeschlagen. (*Chem. News.*) *Bkb.*

Ueber die Löslichkeit des Goldes in Säuren;

von John Spiller.

Arthur Reynold behandelte eine Goldsilberlegirung, bis alles Silber aufgelöst war, mit Salpetersäure und erhielt durch Erhitzen des zurückbleibenden Goldpulvers mit Schwefelsäure eine gelbe Auflösung, welche in Wasser gegossen einen purpurnen Niederschlag gab. Das reine ausgewaschene Gold mit Schwefelsäure aufs Neue erhitzt, zeigte diese Eigenschaft nicht, es war also jetzt kein Gold aufgelöst, wogegen ein geringer Zusatz von Salpetersäure die Flüssigkeit sofort gelb färbte und man den oben erwähnten Niederschlag beim Tröpfeln in Wasser erhielt. Da das Gold durch Wasser niedergeschlagen wurde, so ist dasselbe dann in einer Verbindung enthalten, welche von der des Goldes in Salpeter-Salzsäure entstehenden offenbar verschieden ist. Es gelang so $^1/_{10}$ Gran Gold aufzulösen und ohne Zweifel würde durch längeres Kochen mehr Metall gelöst worden sein.

Diese Erfahrungen bewogen den Verfasser und mehre seiner Collegen zu einer Reihe von Versuchen, deren Resultat das folgende.

Gediegen Gold, rascher noch das als feines Pulver aus seiner Lösung gefällte Gold löst sich beim Digeriren in heisser concentrirter, mit etwas Salpetersäure versetzter Schwefelsäure auf und giebt eine gelbe Lösung, die mit Wasser verdünnt, einen Niederschlag von metallischem Gold fallen lässt, dessen Farbe im durchfallenden Licht bläulich-purpurroth, im reflectirten dagegen broncegelb erscheint. Der Farbenton zeigt in Folge der Gegenwart fremder Salze, durch welche die Cohäsion der Goldtheilchen (in ähnlicher Weise, wie die von Paradeeg bei einer anderen Art von reducirtem Golde beobachtete) modificirt wird, verschiedene Variationen. Der Luft ausgesetzt, bildet sich auf der gelben Goldsolution in Folge angezogener Feuchtigkeit ein purpurfarbener Hof und ein metallglänzendes Häutchen von reducirtem Gold, welche beim Erhitzen verschwinden. Am leichtesten gelingt dies in einer Probirröhre, schwieriger im flachen offenen Gefässe.

Diese Goldverbindung ist von Goldchlorid und anderen bekannten Verbindungen des Goldes verschieden, sie wird aber durch Zusatz von löslichen Chloriden wie Chlornatrium u. s. w., sofort in Goldchlorid verwandelt und lässt sich dann mit Wasser verdünnen, ohne einen Nieder-

schlag zu geben; auch löst sich der entstandene Niederschlag durch Zusatz von Kochsalz wieder auf.

Rasch gelang die Darstellung dieser interessanten Goldverbindung, wenn ein in einem Gemische von etwa 9 Th. Schwefelsäure und 1 Th. concentrirter Salpetersäure befindliches Goldblättchen als positiver Pol einer aus mehren Elementen bestehenden Grove'schen Batterie, hingegen als negativer Pol ein mit dem Zink der Batterie in Verbindung stehendes Stück Platinblech oder Platindrahtgewebe benutzt wurde. Dabei fand Sauerstoffentwickelung statt und die Flüssigkeit nahm fast augenblicklich die vom gelösten Golde herrührende gelbe Färbung an.

Bei Anwendung von reiner concentrirter Schwefelsäure ohne Salpetersäure in der elektrolytischen Zelle wird das Goldblech zwar auch angegriffen, doch wird das ausgelöste Metall durch den am Platinpole sich entwickelnden nascirenden Wasserstoff sofort wieder reducirt, so dass die Darstellung der neuen Verbindung auf diesem Wege nicht möglich ist. Verdünnte Schwefelsäure wirkte unter den angegebenen Umständen nicht auf das Gold ein, doch lief die Oberfläche des Metalls bald an und bedeckte sich mit einem dünnen, fest anhaftenden, irisirenden Häutchen von braunem Goldoxyd. Wie es scheint, hat Bunsen diese Erscheinung bereits beobachtet, als er zur elektrolytischen Zersetzung von mit etwas Schwefelsäure versetztem Wasser einen Apparat verwendete, dessen Platinpole an die Verbindungsdrähte mit Goldloth festgelöthet waren.

Allem Anscheine nach ist die neue Verbindung mit der als „schwefelsaures Goldoxyd“ von Pelletier beschriebenen Goldlösung nicht identisch, da die von Reynolds entdeckte lösliche Verbindung nicht „bei gelindem Erhitzen metallisches Gold absetzt“. (*Chem. News. — Dingl. Journ.*) *Bkb.*

Goldsalz.

Dieses zum Abtönen der Talbot'schen (Papier) Bilder angewendete Salz (*Sel d'or*) ist eine Verbindung von unterschwefligsaurem Natron mit Krystallwasser und unterschwefligsaurem Goldoxydul; seine Darstellung nach Fordos, Gelis und Himly ist die nachstehende.

1 Th. Goldchlorid wird in 50 Th. Wasser aufgelöst und diese Lösung unter Umrühren nach und nach zu einer verdünnten Lösung von 3 Th. unterschwefligsaurem

Natron hinzugesetzt, wobei sich die Flüssigkeit roth färbt, welche Färbung sich nach kurzer Zeit verliert; hierauf setzt man so lange absoluten Alkohol hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht; derselbe muss durch öfter wiederholtes Lösen in sehr wenig Wasser und wieder Fällen durch Alkoholzusatz gereinigt werden; das erhaltene Salz kann als rein betrachtet werden, wenn dasselbe constant 37,5 Proc. Gold enthält. (*Photogr. Monatsschr. No. 16.*)

B.

Prüfung des käuflichen Goldsalzes und Goldchlorids auf seine Reinheit.

Hierzu giebt es ein sehr einfaches und zuverlässiges Mittel. Reines Goldsalz und Goldchlorid sind in Alkohol löslich, freies Kochsalz dagegen nicht. Ist demnach das Goldsalz (Natriumgoldchlorid) rein, so muss es sich vollständig in Alkohol lösen; ist es mit einem Ueberschuss von Kochsalz versetzt, so bleibt letzteres nach längerem Schütteln in Alkohol ungelöst zurück. (*Vogel's photogr. Mitth.*)

B.

Darstellung von Goldpulver zum Vergolden von Glas und Porcellan.

Nach E. Brescius erhält man zu obigem Zwecke stets in jeder Hinsicht ein ausgezeichnetes Präparat, wenn man wie folgt, verfährt. 8 Loth Gold werden in $1/2$ Pfd. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und 1 Pfd. Salzsäure von 1,12 spec. Gew. wie bekannt gelöst. Ausserdem löst man 24 Loth chemisch reine Pottasche in 5 bis 6 Theilen destillirtem Wasser auf und filtrirt die Lösung. Diese Lösung setzt man nach und nach zu der Goldlösung. Um Verlust zu vermeiden, muss man ein geräumiges Gefäss, am besten eine grosse Porcellanschale dazu anwenden, da sich hierbei Kohlensäure entwickelt, eben so wie bei dem späteren Zusatz von Oxalsäure. Die erhaltene Flüssigkeit wird noch mit circa 8 Pfd. destillirten Wassers verdünnt, und wenn nöthig in 2 Porcellanschalen zu gleichen Theilen vertheilt. Zu der erkalteten Flüssigkeit setzt man dann vorsichtig eine ebenfalls kalte und klare Auflösung von $1/2$ Pfd. Oxalsäure, indem man beständig mit einem Glasstabe umrührt, aber ohne an der Wandung der Schale zu reiben, da sich sonst Gold sehr fest ansetzt. Werden so auf diese Weise die Flüssigkeiten kalt vermischt, so erhält man stets einen äusserst

voluminösen und schwammigen schwarzen Niederschlag. Diesen lässt man absetzen, wäscht ihn mit destillirtem Wasser aus und trocknet ihn anfangs gelinde, bis er äusserlich trocken erscheint; dann kann man ihn schärfer erhitzen, bis zur vollständigen Entfernung des Wassers. (*Dingl. polyt. Journ. Bd. 175.*) *B.*

Ueber das Hochätzen von Zink und das Vergolden der hochgeätzten Stellen.

Nach Böttger's neuesten Versuchen hat sich eine verdünnte Lösung von Platinchlorid am besten hierzu bewährt. Löst man zu diesem Behufe 1 Gewth. trocknes Platinchlorid und 1 Gewichtstheil fein gepulvertes arabisches Gummi in 12 Gewichtstheilen destillirten Wassers auf, so erhält man eine Flüssigkeit, mit welcher sich, unter Zuhülfenahme eines gewöhnlichen Gänsekiels, die schärfsten und feinsten Schriftzüge auf Zinkblech, das zuvor mit Salzsäure und feinem Sand gehörig blank gescheuert und hierauf sauber abgetrocknet worden war, auftragen lassen. Die Schriftzüge treten augenblicklich in sammetschwarzer, unverwischbarer Farbe auf dem Zinkbleche hervor. Uebergiesst man dieselben sogleich mit Wasser und legt ein so beschriebenes Zinkblech wenige Augenblicke in eine Auflösung von Kaliumgoldcyanür, so dass sich dasselbe vollständig, jedoch nur mit einer ganz dünnen Schicht metallischen Goldes bekleiden kann, und hierauf sogleich in höchst verdünnte Salpetersäure (1 Th. Säure von 1,2 spec. Gew. mit 16 Th. Wasser vermischt), so sieht man sehr bald, besonders wenn man das in der Säure liegende Blech fortwährend mit einem kleinen Pinsel überfährt, die auf der unbeschriebenen Zinkfläche sich abgelagerte dünne Goldschicht sich abblättern, während das auf dem stark elektro-negativen Platinschwarz sitzende Gold fest darauf haften bleibt. Dadurch nun, dass die ursprünglichen aus Platinschwarz bestehenden Schriftzüge noch mit einer dünnen Goldschicht bekleidet sind, erweisen sich dieselben ungemein widerstandsfähig gegen Säuren, so dass durch ein länger andauerndes Verweilen solcher Bleche in der oben genannten verdünnten Säure, unter gleichzeitiger Behandlung derselben mit einem weichen Pinsel, man es in seiner Gewalt hat, die in Goldschrift erscheinenden Schriftzüge in stark erhabener Manier darauf hervortreten zu lassen. (*Jahr. Ber. d. physik. Ver. zu Frankf. a. M.*) *B.*

Zersetzungsproducte des Berberins.

H. Hlasiwetz und H. von Gilm haben durch Schmelzen des Berberins mit Kalihydrat aus diesem Alkaloide zwei Säuren dargestellt, von denen die eine der Protocatechusäure, die andere der Opiansäure und Sinapinsäure homolog zu sein scheint.

1 Th. Berberin wird in eine siedende Lösung von 3 Th. Aetzkali in wenig Wasser eingetragen und die Lauge in einer Silberschale kochend eingedampft. Das Berberin ballt sich zu einer braunen harzigen Masse zusammen, die in der Flüssigkeit sich nicht löst. Erst wenn das Wasser ziemlich vollständig verflüchtigt ist, kommt ein Punct, wo die Masse homogen zu werden beginnt und bald nach diesem Schmelzen tritt ein Schäumen ein, welches von einer Wasserstoffgas-Entwickelung herrührt. Dabei entwickelt sich ein bräunlicher Dampf von starkem chinolinartigen Geruch. Man nimmt dann vom Feuer, setzt vorsichtig Wasser bis zur Lösung und verdünnte Schwefelsäure bis zur entschieden sauren Reaction hinzu. (Destillirt man die abgesättigte Flüssigkeit, so erhält man ein Destillat von etwas fettsäureartigem Geruch, in welchem sich deutlich Cyanwasserstoff nachweisen lässt.) Die verdünnte Schwefelsäure hat eine copiöse, schmutzig-braune, humusartige Masse gefällt, die man abfiltrirt und mit siedendem Wasser auswäscht. Die ablaufende gelbe saure Flüssigkeit enthält die beiden neuen Säuren. Man dampft dieselbe vorsichtig bis zum feuchten Krystallbrei ein, zieht diesen mit starkem Weingeist aus, filtrirt, destillirt die Tinctur, nimmt den Rest der Destillation in wenig Wasser auf und schüttelt ihn wiederholt mit Aether aus. Die eine der neuen Säure findet sich nun in der ätherischen Lösung, die andere im wässerigen Rückstande.

Man destillirt von der ätherischen Lösung den Aether ab, löst das Zurückbleibende in Wasser, und dampft vorsichtig ein. Bei gehöriger Concentration schiessen stark gefärbte nadelförmige Krystalle an, die man von der Lauge abpresst, wieder in heissem Wasser löst und mit Thierkohle entfärbt. Ist die Lösung nicht zu verdünnt, so krystallisirt die Säure in vollkommen farblosen, zu Gruppen verwachsenen Nadeln, im Aeussern der Gallussäure ähnlich.

Um die zweite Säure zu erhalten, versetzt man die saure Flüssigkeit mit Sodalösung bis zur Neutralisation,

filtrirt die herausfallenden röthlichen Flocken ab und fällt das Filtrat mit Bleizuckerlösung.

Der ausgewaschene bräunliche Niederschlag wird mit HS unter heissem Wasser zersetzt, die filtrirte Flüssigkeit stark eingedampft und es werden die erhaltenen Krystalle mit Kohle behandelt. Die entfärbte Lauge krystallisirt für sich langsam, schnell hingegen, wenn sie mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert wird. Die Krystalle sind irisirende Blättchen oder Schüppchen, können mit kaltem Wasser auf dem Filter nachgewaschen werden und trocknen auf diesem unter starker Volumverminderung zu silberglänzender, leicht abhebbarer Masse ein.

Die erste, der Gallussäure gleichende Säure ist nicht sehr löslich in kaltem, leicht löslich in warmem Wasser, leicht in Alkohol und Aether.

Die wässerigen und alkoholischen Lösungen geben mit Eisenchlorid eine intensive blaugrüne Färbung, die ein Zusatz von weinsaurem Ammoniak in eine blutrothe umwandelt. Mit Kalilauge übergossen lösen sich die Krystalle leicht und diese Lösung färbt sich an der Luft erst röthlich, dann bräunlich-gelb. Die wässerige Lösung schmeckt etwas süsslich und reagirt ziemlich sauer. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Kälte mit schwach gelber Farbe, bei gelinder Wärme wird die Flüssigkeit grün und beim Verdünnen mit Wasser wird die grüne Lösung röthlich.

Die wässerige Lösung wird durch Bleizucker und salpetersaures Quecksilberoxyd gefällt. Sie reducirt die Lösung der AgO, NO^5 nicht in der Kälte, aber leicht beim Erwärmen, augenblicklich auf H^3N-Zusatz; sie reducirt bei der Trommer'schen Probe das Cu^2O^2 zu Cu^2O. Trocken destillirt giebt die Säure ein Oel, welches zum Theil krystallisirt. Die lufttrockenen Krystalle der unveränderten Säure entsprechen der Formel $C^{16}H^8O^8, 2HO$, die bei 100° C. getrocknete Säure = $C^{16}H^8O^8$. Diese Formel ist dieselbe, welche Strecker für eine der drei Catechusäuren annimmt. Das Verhalten der Säure aus Berberin stimmt auch mit der der Protocatechusäure $C^{14}H^6O^8$ (welche damit homolog ist) ganz überein. Der kreideweisse Niederschlag, welcher auf Zusatz einer Bleizuckerlösung zu einer Lösung der Säure $C^{16}H^8O^8$ entsteht, löst sich in Essigsäure; bei 130° C. getrocknet, ist dieses Bleisalz = $2\,PbO, PbO, C^{16}H^7O^7$.

Die zweite, in Schuppen krystallisirende Säure hat die Formel $C^{18}H^8O^{10}, 2\,HO$. Ihre Blättchen

erscheinen unter dem Mikroskop oft an den Rändern zerrissen, andere kahnförmig; auch zu Sternen und Kreuzen verwachsene Nädelchen bemerkt man. Sie löst sich leicht in Alkohol, in Aether aber fast gar nicht. Vor allem charakterisirt ist diese Säure durch die äusserst intensive und sehr schön violetrothe Färbung, welche selbst die verdünnteste Lösung derselben mit Eisenchlorid erzeugt; Salzsäure entfärbt eine so gefärbte Flüssigkeit. Alkalien verändern die Säure nicht, erzeugen auch keine Färbung. Sie reducirt AgO, NO^5 beim Kochen, eine Trommer'sche Kupferlösung dagegen nicht. Sie wird von Bleizucker und Quecksilberchlorid nicht gefällt. Bleiessig giebt eine weisse, schleimige Fällung. Vorsichtig geschmolzen, erstarrt sie krystallinisch; nur wenig über ihren Schmelzpunct erhitzt, bleibt sie firnissartig. Stärker erhitzt, stösst sie brennbare, etwas aromatisch riechende Dämpfe aus und hinterlässt leicht verbrennliche Kohlen. Vorsichtig erhitzt lässt sie sich unverändert sublimiren und destilliren. Erst bei 130 bis 135° C. verliert sie ihr Krystallwasser vollständig. Ihr Bleioxydsalz = $2 PbO, C^{18} H^6 O^8$. Die Homologie dieser Säure mit Opiansäure und Sinapinsäure ergiebt sich aus nachfolgender Zusammenstellung:

$C^{18} H^8 O^{10}$ = zweite Säure aus dem Berberin,
$C^{20} H^{10} O^{10}$ = Opiansäure (aus dem Narcotin) und
$C^{22} H^{12} O^{10}$ = Sinapinsäure (aus dem Sinapin).

(*Sitzungsber. der k. k. Akad. der Wiss. zu Wien. Math.-naturw. Cl. 49. Bd. 1. Heft. II. Abth. S. 97—104.*) *H. Ludwig.*

Cytisin und Laburnin, zwei neue Pflanzenbasen in Cytisus Laburnum.

Wegen der zahlreichen und gefährlichen Vergiftungen, zu denen die unter dem Namen „Goldregen" bekannte Zierpflanze *Cytisus Laburnum L.* Veranlassung gegeben hat, hielten es Husemann und W. Marmé für nothwendig, eine chemische Untersuchung der Pflanze vorzunehmen.

Nach den neuesten Versuchen derselben enthalten nun die reifen Samen von *Cytisus Laburnum* ein äusserst giftiges, stark basisches Alkaloid, was sie Cytisin nennen, da sie es auch in dem reifen Samen von drei anderen Species der Gattung *Cytisus* antrafen und der früher von Chevalier und Lassaigne mit diesem Na-

men bezeichnete Stoff weiter nichts als ein Extract im pharmaceutischen Sinne ist.

Zur Darstellung des Cytisins wurde der wässerige, zuvor durch Ausfällen mit Bleiessig gereinigte und dann durch Eindampfen stark concentrirte Auszug der Samen mit Gerbsäure gefällt, der Niederschlag mit Bleioxyd versetzt, eingetrocknet und aus der trocknen Masse die freie Basis durch Weingeist ausgezogen. Diese wurde zum Zweck weiterer Reinigung in das vorzüglich gut krystallisirende salpetersaure Salz verwandelt, welches in wässeriger Lösung mit überschüssigem Bleioxyd zur Trockne gebracht wurde, um das aus dem Rückstande durch Auskochen mit absolutem Weingeist nun völlig reine Cytisin zu gewinnen.

Das Cytisin hinterbleibt beim Verdunsten der weingeistigen Lösung als farblose, strahlig krystallinische Masse. Es reagirt ungemein stark alkalisch und neutralisirt die stärksten Säuren. Das salzsaure Salz bildet mit Platinchlorid und Goldchlorid gut krystallisirende Doppelsalze.

In den unreifen Samen und Schoten von *Cytisus Laburnum* findet sich ein zweiter, ebenfalls giftiger Körper von schwach basischen Eigenschaften. Die Verfasser nennen ihn Laburnin. Er konnte aus dem wässerigen mit Bleiessig gereinigten Auszuge durch phosphormolybdänsaures Natron gefällt und aus dem flockigen Niederschlage durch Eintrocknen mit Kreide und Auskochen der trockenen Masse mit Weingeist gewonnen werden. Zur Reindarstellung wurde es zunächst in das gut krystallisirende Platindoppelsalz übergeführt, dieses in salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat vom Schwefelplatin mit überschüssigem kohlensauren Baryt zur Trockne gebracht und der Rückstand mit kochendem starken Weingeist behandelt, woraus beim Verdunsten grosse harte Krystalldrusen sich absetzen, die aus äusserst scharf ausgebildeten dicken klinorhombischen Prismen bestehen, sehr leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, in Aether wenig oder gar nicht löslich. Verbindungen mit Säuren konnten bis jetzt nicht dargestellt werden. Das Laburnin kann kaum zu den Pflanzenbasen gerechnet werden. Es scheint in chemischer Hinsicht dem Asparagin nahe zu stehen. (*Ztschr. f. Chemie. 6. Hft.*)

B.

Ueber Conessin oder Wrightin von Haines.

Das von Stenhouse aus dem Samen von *Wrightia dysenterica* dargestellte und Wrightin genannte Alkaloid ist schon früher von Haines auch aus der Rinde derselben gewonnen. Letzterer nennt dasselbe Conessin, um an den Hindostanischen Namen der Stammpflanze zu erinnern. Die Bereitungsmethode war folgende: Die mit Salzsäure durchfeuchtete gröblich gepulverte Rinde wurde mit Wasser im Verdrängungsapparate ausgezogen, der Auszug mit Ammoniak gefällt, der Niederschlag gewaschen, getrocknet und mit Alkohol erschöpft. Von der alkoholischen Lösung wurde der Weingeist abdestillirt, der syrupdicke Rückstand mit essigsaurem Bleioxyd und ein wenig Ammoniak versetzt, zur Trockne verdampft und mit Aether behandelt. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten das Alkaloid als eine zähe braungelbe harzartige Masse, die sich in keiner Weise zum Krystallisiren bringen liess. Der Geschmack derselben ist bitter, zugleich etwas scharf; das Conessin wird bei 71°C. weich, schmilzt bei 100° und zersetzt sich bei 177°. Die Lösung in Salzsäure wird durch Platinchlorid gefällt. Durch Glühen des Niederschlags ergab sich das Aequivalent des Alkaloids zu 186,4 bei einer anscheinend reineren Portion zu 196,0. Aus der Elementaranalyse liess sich etwa die Formel $C^{20}H^{21}NO$ oder $C^{25}H^{22}NO$ ableiten. (*Pharm. Journ. and Transact. Vol. VI. No. VIII. Febr. 1. 1865. p. 432 ff. Vergl. Arch. d. Pharm. II. R. Bd. 124. S. 153.*) *Wp.*

Chemische Untersuchungen über die Keimung;
von Fleury.

Fleury beschränkte seine Untersuchungen auf eine durch Fettanhäufung ausgezeichnete Gruppe von Samen zur Ermittelung der Rolle, welche das Fett in dem embryonalen Leben der Pflanze spielt, ferner welche Gase und in welchen Verhältnissen diese während der Keimung entwickelt werden.

I. Untersuchung über die bei der Keimung entwickelten Gase.

Der hierzu benutzte Apparat bestand nach beiliegender Zeichnung Fig. 1 aus folgenden Theilen:

Durch den Kautschukschlauch *T* wird von ausserhalb des Laboratoriums Luft nach *A* durch mit concen-

Zu Seite 264.

Fig. 1.

T. A. B. C. t. D. p. E. q. X. F. G. H. J. K.

Zu Seite 264.

Fig. 1.

T A B C D E q X F G H J K p t

L M N O P

Q R S T V

a b A B

Fig. 2

trirter Schwefelsäure getränkten Bimsstein geleitet, wo dieselbe getrocknet und von organischen Stoffen befreit wird, *B* enthält Aetzkalilösung von 1,27 spec. Gew., *C* festes Kali, beide absorbiren die Kohlensäure der Luft. Die mit geschliffenen Rändern versehene Glocke *E* ist fest in die aussen und innen gefirnisste Schale gekittet, der Kitt, welcher steinhart wird, besteht aus Mennige und Sand. Aus *D* wird das zur Keimung nöthige Wasser in die Glocke gebracht; die Proberöhre *F* enthält 10 C.C. nach Peligot titrirte Schwefelsäure; die etwas grösseren *U*-Röhren *G H J* sind mit Chlorcalcium gefüllt ebenso *K*, welche nur zur Controle dient, ob alles Wasser absorbirt sei; der Liebig'sche Condensator *L* enthält Aetzkalilösung; *M* Kali in Stücken; *N* Chlorcalcium. Darauf folgt eine Eisenröhre, die durch eine Spirituslampe mit 12 Brennern erhitzt wird, an jeder Seite ragt die Röhre 2 Decimeter über die Lampe hinaus und wird hier, um Zerstörung der Korke zu verhüten, während aller Verbrennungen gekühlt; *O* enthält Chlorcalcium; *P* und *Q* Kali; *R* und *S* Chlorcalcium; *U* Kali in Stücken; *V* ist der Aspirator.

X wird mit durch Salzsäure gewaschenen und calcinirten Sand gefällt, in diesen bringt man die Samen, passt den Kork auf die Glocke und lässt aus dem Aspirator etwas Wasser ausfliessen, worauf durch den Luftdruck durch *t* aus *D* Wasser nach *E* gelangt mittelst des Giesskannenknopfes *q*, die Communication wird dann durch den Quetschhahn *p* unterbrochen, damit keine Kohlensäure verloren gehen kann. Wenn die Luft in der Glocke erneuert werden muss, schliesst man den Quetschhahn zwischen *E* und *F*, damit die Säure nicht in die Glocke steigt, erhitzt die mit Kupferoxyd gefüllte Eisenröhre und öffnet den Hahn des Aspirators und die Quetschhähne erst, wenn die Röhre rothglühend ist. Die in der Glocke enthaltene Luft hinterlässt in *F* das Ammoniak, die Kohlensäure bleibt in *L* und *M*, das aus den Kaliapparaten fortgerissene Wasser bleibt in *N*, die Kohlenwasserstoffe verbrennen in der Eisenröhre, lassen ihr Wasser in *O*, die Kohlensäure in den folgenden Röhren, *U* hält die Kohlensäure und den Wasserdampf zurück, der aus dem Aspirator sich entwickeln könnte.

Vorsichtsmassregeln bei diesen Untersuchungen sind: dass alle Korke mit Wachs verklebt, die Kautschuke mit Seide fest um die Glasröhren gebunden werden; wegen der in dem weitläufigen Apparate bedeutenden Spannung, welche die atmosphärische Luft überwinden muss, um

dem Aspirator zu gehorchen, muss eine fast 1 Meter lange Röhre an der Mundöffnung desselben angebracht werden. Die Quetschhähne zwischen *K L* und *O P* sollen die Wassercondensirung aus den Kaliapparaten in *K* und *O* verhüten.

Fleury musste eine Spirituslampe anwenden, weil ihm kein Gas zu Gebote stand, dessen Anwendung die Untersuchung sehr erleichtert haben würde, denn der Alkohol der Lampe war stets in 25 Minuten verbrannt, so dass die Arbeit sehr gehemmt wurde. Aus diesen Störungen hätten sehr leicht Fehlerquellen entstehen können; um deshalb etwaige Unsicherheiten wegen der völligen Absorption der Kohlensäure und des Wassers zu prüfen, stellte Fleury mehrere Probeversuche mit bekannten Mengen Kohlensäure und Kohlenoxyd an, indem er an Stelle der Glocke *E* eine Röhre mit den Gemengen einschaltete. Die Resultate waren fast untadelhaft.

Die ersten das Thema betreffenden Untersuchungen wurden mit Ricinussamen angestellt. Die Schlussoperationen wurden derartig ausgeführt, dass der Aspirator an die Stelle der Lampe gesetzt wurde, wodurch man die in dem Apparate noch vorhandene Kohlensäure erhielt, dann brachte man den Aspirator neben *F* und erhitzte die Schale *X* auf einem Ofen bei fast 100⁰ C. eine Stunde lang um das Ammoniak aus dem vom Sande eingesogenen Wasser auszutreiben.

Während der Keimung waren die Körner vor dem Lichte geschützt, um das Grünwerden der Knöspchen zu hindern, wodurch eine theilweise Zersetzung der entstandenen Kohlensäure eingetreten wäre. Nach 12 Tagen verlangsamte sich die Keimung wegen Abnahme der Lufttemperatur, eine grosse Zahl Körner hatte nicht gekeimt, entweder weil sie zu dicht lagen, oder weil sie überhaupt von schlechter Qualität waren, weshalb auch mit ihnen keine Elementaranalyse angestellt wurde.

Die Schwefelsäure in *F* war von derselben Sättigungscapacität, wie vor dem Versuche: es entwickelt sich demnach bei dem Processe des Keimens keine Spur Ammoniak. Die Menge der Kohlensäure nahm bis gegen das Ende des Versuches zu. Es ist dies eine Thatsache, welche von Garreau in Lille angegriffen werden könnte, welcher der Meimung ist, dass die vegetabilische Combustion eine eben so wesentliche Function ist, wie die Reduction, jene prädominirt um so mehr, je mehr diese gehemmt ist. In Wahrheit scheint

die Production der Kohlensäure abnehmen zu müssen, wenn sie ein Maximum erreicht hat, da die vegetabilische Respiration die Bedeutung der chemischen Vorgänge ändert; hindert man aber die Respiration durch Absperrung des Lichtes, so wird die ganze Lebenskraft zur Verbrennung des Kohlenstoffs und ohne Zweifel auch des Wasserstoffs verwendet. Boussingault kommt auf anderm Wege zu demselben Resultate, indem die Elementaranalyse ihm zeigte, dass die junge Pflanze in ihrem Anfangszustande d. h. vom Lichte abgeschlossen ein gleichsam negatives Leben führt, indem sie die elementaren Stoffe ihres Samenkorns verzehrt und auch ausathmet.

Die Verbrennungen ergaben, dass $^1/_{12}$ des Wasserstoffes durchaus in freiem Zustande entwickelt wird. Aus diesen Untersuchungen, welche durch den Eintritt des Winters unterbrochen wurden, geht bis jetzt ferner hervor, dass bei Keimung gewisser Körner sich ein Kohlenwasserstoff entwickelt, welcher die Complexität vermehrt.

II. Untersuchung über die chemischen Veränderungen der öligen Samen.

1. Ricinus. (*Ricinus communis.*)

Die Methode der Untersuchung war folgende:

In den zerstossenen Körnern wurde bei 110° C. das Wasser bestimmt, von der trocknen Masse wurden 2 Grm. der Elementaranalyse unterworfen, ein anderer Theil zur Bestimmung des Fettes in dem Apparate Fig. 2 verwandt. *A* ist ein Gefäss von starkem Glase mit doppelt durchbohrtem Korke; die eine sehr enge Röhre *a* mündet in die Luft, die andere geht bis nahe dem Boden von *A* und ist leicht verschlossen durch eine Scheibe von schwedischem Filtrirpapier und darüber ein kleines Stück feinen Batistes, das man mit einem Faden fest bindet. Durch dieses Filter muss die Lösung des Fettes in Schwefelkohlenstoff gehen. Die zuletzt bezeichnete zweimal im rechten Winkel gebogene Röhre führt mit ihrem zweiten Schenkel nach dem Ballon *B* mit kurzem Halse, aus welchem eine zweite sehr enge Röhre *b* nur zum Entweichen der Luft dient. Man bringt die Substanz mit einer gewissen Menge Schwefelkohlenstoff nach *A*, schliesst *a* und öffnet *b*, erwärmt *A* im Wasserbade auf 45—50° C., wodurch die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs in kurzer Zeit nach *B* getrieben werden, der Bal on steht in kaltem Wasser, darauf wird *b* geschlossen und *A* in kaltes Wasser gesetzt,

B erwärmt, wodurch die flüchtige Flüssigkeit sich an der zu erschöpfenden Substanz in *A* condensirt, dann kühlt man *B* ab, und die Flüssigkeit steigt, nachdem *a* geöffnet ist, von selbst von *A* nach *B*. Dies wird so oft wiederholt, bis die Substanz erschöpft ist. Fleury wiederholte die Operation achtmal mit dem Lösungsmittel. Der Ballon enthält nun die Lösung des Oeles, man fügt eine kleine Vorlage an, um den abdestillirten Schwefelkohlenstoff zu sammeln, den man wieder benutzen kann, erhitzt den Ballon, lässt zugleich mittelst eines durch eine Röhre befestigten Blasebalges Luft durchstreichen, bis man keinen Schwefelkohlenstoff durch den Geruch weitere wahrnimmt und bringt dann den Ballon mit dem Oele auf die Wage. Die ganze Operation dauert 4—5 Stunden, während das Ausziehn mit Aether in dem Digestor von Payen 2 Tage in Anspruch nimmt, indem die Aethersäule eine zu geringe Kraft ausübt, um die fein gepulverte Substanz schnell zu durchdringen. Mehre Versuche, ob das Oel in Wasser lösliche Stoffe mitreisse, ergaben nur ganz geringe Mengen derselben.

Die ölfreien Samen wurden in mit Weinsäure angesäuertem Wasser gekocht, um die Albuminsubstanz, eine Art Legumin oder Amandin, unlöslich zu machen. Die filtrirte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure gekocht, um Dextrin oder Gummi in Glykose überzuführen und untersucht, wie viel C.C. der eingeengten Flüssigkeit nöthig seien, um 20 C.C. titrirte Lösung von Kupfertartrat und Kali zu entfärben. Man kann auch mit Erfolg die Fehlingsche Flüssigkeit anwenden und berechnet dann die Menge der in 100 Th. enthaltenen reducirenden Substanz mit Zugrundelegung der Formel der Glykose $C^{12}H^{12}O^{12}$, indem es unmöglich ist, die Wirkung des Dextrins und des Gummis zu trennen. Es ist dies auch nebensächlich, da es Zweck der Untersuchung war, zu ermitteln, ob die Menge der auf Kupferkali wirkenden Substanz sich während der Keimung vermehre.

Der von der Behandlung mit angesäuertem Wasser auf dem Filter gebliebene Rückstand wurde abgenommen, im Wasserbade getrocknet und mit einer ziemlich concentrirten Aetzkalilösung kurze Zeit gekocht, mehrmals gewaschen, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure (6 Grm. Säure auf 300 C.C. Wasser) zusammengebracht, die nach Poggiale bei einem kurze Zeit dauernden Kochen die Cellulose nicht angreift. Der auf dem Filter gut ausgewaschene Rückstand wurde getrocknet und

gewogen. Ausserdem wurde auch die Aschenmenge des Filters und seines Inhaltes bestimmt, und, da Fleury mit 10 Grm. Samen arbeitete, ermittelte er auch die Mineralstoffe durch Einäschern.

Zur Bestimmung des Stickstoffs wurde 1 Grm. Samen mit Natronkalk verbrannt, und durch titrirte Schwefelsäure das Ammoniak bestimmt. Man erhält die Menge der Albuminsubstanzen, indem man $^{100}/_{16}$ mit der gefundenen Menge Stickstoff multiplicirt. Die Elementaranalysen wurden mit chromsaurem Bleioxyd gemacht, weil dieses weniger hygroskopisch ist, weil die Samen sehr reich an Kohlenstoff sind und viel Asche enthalten.

Die nach dieser Methode ausgeführte Analyse des Ricinussamens ergab:

Wasser	6,18	Wasser	6,18	
Mineralstoffe	3,10	Mineralstoffe	3,10	93,82
Albuminstoffe	20,20	N	3,232	
Zucker u. analoge K. (ohne Stärke)	2,21	C	57,412	
Fette und harzige K.	46,60	H	8,2716	
Cellulose	17,99	O	21,8034	
Unbestimmte Stoffe	3,72			
	100,00		100,00.	

In zwei grosse mit gröblichem Sande gefüllte Gefässe wurden acht Partien Körner, jede von 6—7 Grm. gelegt, und der Sand während der ganzen Keimung stets feucht erhalten. Von 5 zu 5 Tagen wurde eine Partie untersucht, was sehr schwierig war, weil die Körner einen zähen Stoff aussonderten, an welchem der Sand sehr fest haftete und etwas davon immer zurückblieb. Durch Waschen mit drei auf die Substanz wirkungslosen Flüssigkeiten wurde der Sand fortgeschafft. Da die Samen ungleich und mit verschiedener Schnelligkeit keimten, so musste bei jedem Versuche das Gewicht der nicht gekeimten Samen von dem Gesammtgewichte abgezogen werden, wodurch die gesammten Untersuchungen sehr erschwert wurden. Fleury erhielt folgende Resultate:

Zeit des Versuches		Fett	Zucker u. analoge K.	Cellulose	Albuminstoffe
	1.	46,60	2,21	17,99	20,20
6. Tag...	2.	45,90	„	„	„
11. „ ...	3.	41,63	„	„	„
16. „ ...	4.	33,15	9,95	„	„
21. „ ...	5.	7,90	18,47	„	„
26. „ ...	6.	10,30	17,724	„	„
31. „ ...	7.	10,28	26,90	29,99	20,31

Die Körner der drei letzten Analysen waren fast im gleichen Stadium der Keimung; die Temperatur war plötzlich niedriger geworden, am 21. Tage war die Luft wieder wärmer. Bei dem Minimum des Fettgehaltes hatte der Zucker sein Maximum noch nicht erreicht, Fleury nimmt an, dass ein Theil des Zuckers oder eines analogen Körpers zu der Zeit sich schon zu Cellulose transformirt habe, eine Ansicht, die sich bei der spätern Untersuchung bestätigte. Während der Keimung beobachtete Fleury ferner die Bildung einer wenig flüchtigen Säure, denn bei der Destillation bei 100° C. verflüchtigte sich aus der Lösung nur eine Spur. Um sie zu isoliren, wurde ein Zinksalz dargestellt, welches nicht krystallisirte und ein lösliches Bleisalz, jedoch hinderte der Mangel an Substanz die weitere Untersuchung der Säure.

Stickstoffbestimmung und Elementaranalyse wurden mit acht einzeln gewogenen, im Gewächshause zum Keimen gebrachten Körnern angestellt; sie ergaben:

Mineralstoffe....	3,10	
N..............	3,25	
C..............	40,52	92,62.
H..............	5,7356	
O..............	40,0144	

Die Menge der Mineralstoffe ist dieselbe geblieben; der Verlust an organischer Substanz ist für 93,82 = 1,20 = 1,466 Proc.; O ist vermehrt, C hat abgenommen, N scheint invariabel zu sein.

2. *Raps.*

Die Analyse des Rapssamens ergab:

Wasser...........	8,081	Wasser.....	8,081	
Mineralstoffe.......	2,918	Mineralstoffe	2,918	
Albuminstoffe......	19,078	C..........	59,803	
Zucker u. analoge K. (ohne Stärke)	7,232	H..........	8,895	91,919
Fette und harzige K.	46,001	O..........	17,137	
Cellulose..........	8,258	N..........	3,166	
Unbestimmte Stoffe	7,721			
	100,00		100,00.	

Während der Keimung wurden vier Analysen gemacht.

Analyse	Oel	Zucker u. analoge K.	Cellulose	Albuminstoffe
1	37,93	10,14	11,70	„
2	35,26	12,73	10,59	„
3	33,36	11,70	10,24	„
4	28,35	3,50	18,183	19,37

Die Vermehrung des Zuckers ist nicht sehr beträchtlich, hat sich bei der 4. Analyse vermindert, wohl weil er theilweise in Cellulose umgewandelt ist. Es ist merkwürdig, dass eine kleine Pflanze von 7 oder 8 Centimeter Länge 30,9 Fett auf 100 ihres Trockengewichtes enthält. Die Gewebe schliessen eine wahre Oelemulsion ein.

Die Elementaranalyse von No. 4 ergab:

Mineralstoffe.....	2,918	
C...............	48,550	
H...............	7,167	89,271.
O...............	27,486	
N...............	2,150	

Der Verlust an organischer Substanz ist 2,648 für 91,919 = 2,881 Proc. Der Sauerstoff ist vermehrt, Stickstoff fast in derselben Menge vorhanden wie oben.

3. *Süsse Mandel.*

Die Analyse ergab:

Wasser...........	6,488	Wasser.....	6,488	
Mineralstoffe.......	3,058	Mineralstoffe	3,058	
Zucker u. analoge K. (ohne Stärke)	6,290	C.........	62,985	
Albuminstoffe......	23,240	H.........	9,219	93,512
Cellulose..........	4,687	N.........	3,718	
Fett..............	54,090	O.........	14,532	
Unbestimmte Stoffe	2,147			
	100,000		100,000.	

Die Samen keimten in 24—48 Tagen, der Wurzelkeim hatte eine Länge von mehr als 1 Decimeter, der Blattkeim trug ein Bouquet kleiner Blätter, trotzdem hatten die Cotyledonen nicht merklich ihr Volumen vermindert und waren ganz erfüllt von Fett. Der Samen enthielt nach der Keimung:

Oel..................	45,28
Zucker und analoge K.	10,022
Cellulose.............	12,13
Albuminstoffe.........	23,12.

Zur Elementaranalyse wurde eine Mandel verwandt, die vor der Keimung 1,2445 Grm. und nach derselben 1,1495 Grm. wog, ebenso reducirt sich die Trockensubstanz 93,512 auf 92,37, welche enthält:

Mineralstoffe.	3,058
C.	55,880
H.	3,692
N.	3,700
O.	23,040.

Der Verlust an organischer Substanz betrug 1,222 Procent.

4. *Euphorbia Lathyris.*

Die Samen der *Euphorbia Lathyris* (*épurge*, Springkraut) enthalten:

Wasser	5,610	Wasser.	5,610	
Mineralstoffe.	3,048	Mineralstoffe.	3,048	94,39
Albuminstoffe.	19,350	C.	56,777	
Zucker u. analoge K. (ohne Stärke)	4,085	H	7,906	
Cellulose.	25,227	O	23,563	
Fett.	40,294	N	3,096	
Unbestimmte Stoffe.	2,386			
	100,000		100,000.	

Die schon alten Samen keimten sehr schwer und nur unter dem Einfluss von Chlorwasser; die Aussaat musste dreimal vorgenommen werden und es vergingen fast zwei Monate, ehe eine zur Analyse ausreichende Menge Substanz erhalten war. $^9/_{10}$ der Samen keimten nicht.

Nach der Keimung ergab die Analyse:

Oel.	9,600	Mineralstoffe	3,048	91,182.
Glykose u. analoge K.	23,870	C.	41,470	
Cellulose.	90,507	H	6,341	
Albuminstoffe.	19,060	N	3,049	
		O	37,274	

Der Verlust ist demnach für 94,39 = 3,208 = 3,398 Procent.

5. *Ergebnisse der Untersuchungen.*

Das in den Samen aufgehäufte Fett ernährt die Pflanzen nicht nur während der Keimung, sondern liefert auch die zum Wachsthum nöthigen neuen Elemente. Das erste Product der Umwandlung scheint Zucker oder Dextrin zu sein, welche, indem sie ein oder zwei Aequivalente Wasser verlieren, die Cellulose bilden, was oft so schnell geschieht, dass man die vorhergehende Transformation nur sehr schwer wahrnimmt, wie bei dem Rapse. Der Sauerstoff der Luft,

welcher den im Ueberschusse vorhandenen Kohlenstoff und Wasserstoff der Fette und Harze zu Kohlenhydraten wie Zucker und Cellulose oxydirt, dehnt seine Wirksamkeit noch dahin aus, dass er sich in den Fetten fixirt: es nehmen die öligen Samen während der Keimung fortwährend Sauerstoff auf. Schon Saussure hat dieses Factum durch eudiometrische Analysen constatirt; Boussingault erhielt bei fettfreien Samen ganz andere Resultate.

Einen Ueberblick der oben angeführten Untersuchungen giebt die folgende Tabelle.

Samen	Verlust für 100 Trockensubstanz	Verhältniss des verschwundenen C zu dem vorher vorhandenen	H zu dem vorher vorhandenen	H zum C
Ricinus.....	1,466	2,294	0,306	0,150
Raps.......	2,881	0,188	0,194	0,153
Mandel.....	1,222	0,113	0,057	0,074
Euphorbia..	3,398	0,269	0,198	0,102.

Es lässt sich aus diesen Zahlen kein physikalisches Gesetz ableiten. Die Untersuchungen Boussingault's über Klee und Weizen ergeben:

	Verlust an 100 Th. Substanz gesammt	an O
Klee........	6,819	4,116
Weizen.....	3,034	1,927

In beiden Fällen war die Keimung nicht vollständig.

Zahlreiche Versuche Thomson's ergeben im Ganzen, dass trockene Gerste bei der Umwandlung in Malz 9 Proc. verliert. Es ergiebt sich hieraus, dass Stärkehaltige Samen viel mehr verlieren als Oel-haltige, wahrscheinlich ist die Verbrennung des Kohlenstoffs von Verschwinden der Elemente des Wassers begleitet, damit die Kohlenhydrate sich bilden können. Gäbe es Samen, die frei sind von Stärke und Fett oder nur kleine Mengen davon enthalten, in welchen also die Eiweissstoffe die Nahrung der Pflanze hergeben, so würde man wahrscheinlich bei der Keimung eine Verminderung des Stickstoffs wahrnehmen, eben so wie bei schlechter Ernährung die Muskeln eines schon magern Thieres verschwinden. Die in den vorstehenden Analysen angeführten kleinen Defecte an Stickstoff sind wohl den analytischen Methoden und ihren Fehlerquellen zuzuschreiben. (*Annal. d. Chim. et de Phys. Janv. 1865.*) *Dr. Reich.*

Ozon

beschleunigte nach C. Lea (*Sillim. American Journ. V. XXXVII.*) zwar anfangs die Keimung des Samens von Weizen und Mais, aber bald blieben diese hinter jenen in gewöhlicher Luft zurück. Der Schimmel jedoch, der auf den letzteren sich sehr bald bildete, entstand auf jenen nicht. Am zwölften Tage hatten sie eine Grösse von ungefähr 4 Zoll und die in ozonfreier Luft gewachsenen von 10 Zoll. Das Merkwürdigste aber war, dass die mit Ozon in Berührung gewachsenen Weizenpflanzen eine Menge Wurzeln in die Luft senkrecht nach oben getrieben hatten. Die Fäulniss hindernde Kraft des Ozon zeigt nachfolgender Versuch deutlich. Ein mit Schimmel bedecktes Weizenpflänzchen wurde in Ozon gebracht, und alsbald, schon nach Verlauf weniger Stunden, wurde der Schimmel zerstört und zerfiel in ein gelbes Pulver, während die Pflanze in ihrem Wachsthum nicht gestört wurde. — Eine Atmosphäre von reiner Kohlensäure bewirkt einen Stillstand des Wachsthums, dann in die Luft gebracht, keimten diese behandelten Samen ganz gut. — War die Luft mit Dämpfen von einfachen und zusammengesetzten Aetherarten erfüllt, so keimten die Samen nicht. Organische Säuren in Lösung (Oxal- und Pikrinsäurelösung mit 0,3 Proc. Gehalt) verhinderten ebenfalls den Keimungsprocess. Nur das oxalsaure Ammoniak (mit gleichem Gehalt) liess eine schwache Keimung zu. (*Flora. 1865. No. 8.*) *Hg.*

Athmen die Blätter der Pflanzen Kohlenoxyd aus?

B. Corenwinder hat sich damit beschäftigt, einen einfachen Apparat zur Auffindung geringer Mengen Kohlenoxyd in der atmosphärischen Luft zu construiren und macht über einen solchen Apparat das Folgende bekannt.

Zuerst zieht die Luft durch eine oder zwei verticale Röhren, welche Aetzkali enthalten, um die Kohlensäure zu absorbiren, dann langsam durch ein horizontales Rohr mit Bimssteinstücken und Kupferoxyd beschickt; dieses Rohr wird bis zum Dunkelrothglühen erhitzt. In Berührung mit dem Kupferoxyd wird Kohlenoxyd (oder sonstiges brennbares Gas) in Kohlensäure verwandelt, welche man in einer, concentrirtes Barytwasser enthaltenden, unten zugeschmolzenen verticalen Röhre

auffängt. Corenwinder hat sich überzeugt, dass sich im kohlensauren Baryt alle aus dem Kohlenoxyd entstandene C^2O^4 befindet und hat derselbe mittelst dieses Apparates nachgewiesen:

1) dass die Atmosphäre nicht merklich Kohlenoxyd oder andere brennbare Gase enthält;

2) dass der Mist oder die Dünger, wenn sie an der Luft in Fäulniss übergehen, keine Spur von Kohlenoxyd ausdünsten;

3) dass man auch in den gasförmigen Producten, welche die Blumen, selbst die wohlriechendsten, ausduften, kein Kohlenoxyd findet;

4) dass die Blätter der Pflanzen niemals brennbare Gase ausathmen, weder in der Nacht, noch am Tage, noch im Sonnenlichte; endlich

5) dass, wenn man eine Pflanze in Gegenwart eines beträchtlichen Verhältnisses von Kohlensäure der Einwirkung der Sonne aussetzt, diese Säure rasch absorbirt wird, die Blätter aber keine Spur von Kohlenoxyd ausathmen.

Diese letzteren Versuche wurden mit Pflanzen angestellt, welche im normalen Zustande im freien Felde, oder in Blumentöpfen lebten.

Es werden also durch diese Versuche, die der Herren Boussingault und Cloëz bestätigt, dass nämlich die Blätter und selbst die Aeste der Pflanzen unter Umständen, die der natürlichen möglichst ähnlich sind, Sauerstoff ausgeben, dem keine brennbare Gase beigemischt sind. (*Compt. rend. Tom. X. p. 102. — Dingl. Journ. Bd. 176. Hft. 3. S. 247.*) *Bkb.*

Studien über die Functionen der Blätter.

Der Kohlenstoff des Pflanzenkörpers rührt von der Kohlensäure her. Es existirt kein Versuch von irgend welchem Werthe, der dieser Annahme widerspräche. Die Frage, welche Boussingault über diesen an sich klaren Gegenstand zu erörtern wünschte, war nur die, ob die Blätter das Vermögen besitzen, im Lichte die reine Kohlensäure zu reduciren. Die Resultate seiner Versuche sind folgende.

1) Die in einer Atmosphäre von reiner Kohlensäure dem Sonnenlichte ausgesetzten Blätter zersetzen dies Gas nicht oder wenn sie es zersetzen, doch nur äusserst langsam.

2) In einem Gemenge von atmosphärischer Luft und

Kohlensäure wird die letztere schnell zersetzt. — Der Sauerstoff scheint hierbei thätig zu sein.

3) Die Kohlensäure wird im Sonnenlichte zersetzt, sobald ihr ein indifferentes Gas, wie Stickstoff oder Wasserstoff beigemengt ist.

Obgleich die Zersetzung der Kohlensäure durch die grünen Blätter ein Fall von chemischer Entmischung ist, so zeigt derselbe doch eine gewisse Analogie mit einem anderen, davon ganz verschiedenen Vorgange, nämlich mit der langsamen Verbrennung des Phosphors, welche im Gegentheil ein Fall von chemischer Verbindung ist. Nämlich:

1) Phosphor, bei gewöhnlicher Temperatur in reinem Sauerstoffe leuchtet nicht und verbrennt nicht, oder doch nur äusserst langsam.

2) In einem Gemenge von Sauerstoff und atmosphärischer Luft verbrennt der Phosphor langsam, indem er dabei leuchtet.

3) In einem Gemenge von Sauerstoff und atmosphärischer Luft, mit Wasserstoff oder mit Kohlensäure verhält sich der Phosphor ebenso wie im zweiten Falle.

Die Analogie kann noch weiter verfolgt werden. Unter gewöhnlichem Luftdrucke findet in reinem Sauerstoffe eine langsame Verbrennung des Phosphors nicht statt. Vermindert man aber den Druck bis auf 1 oder 2 Decimeter Quecksilber, so verbrennt er. — Als Boussingault in einem Eudiometer ein kleines Blatt des Kirschlorbeers 30 Minuten lang in reiner Kohlensäure unter einem Druck von 0,170 M. der Sonne aussetzte, erhielt er nach dem Versuche 1 C.C. Sauerstoff, während bei gewöhnlichem Luftdrucke und unter sonst gleichen Umständen eine wahrnehmbare Entwickelung von Sauerstoff nicht statt gefunden haben würde.

Hiernach ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Zersetzung der Kohlensäure durch die Blätter durch dieselben mechanischen Ursachen begünstigt wird, wie die langsame Verbrennung des Phosphors: die Mitwirkung eines indifferenten Gases scheint nur darin zu bestehen, dass es die Theilchen der Kohlensäure, resp. des Sauerstoffs von einander entfernt hält, welche Wirkung in anderer Weise auch durch eine Verdünnung der Gase hervorgebracht werden kann. (*Compt. rend. T. 60. — Chem. Centrbl. 1865. 40.*) *B.*

IV. Literatur und Kritik.

Die Arzneistoffe aus dem Thier- und Pflanzenreiche in systematischer, pharmakognostischer und chemischer Beziehung, zusammengestellt von Dr. Heinrich Boehnke-Reich. Erste Abtheilung: Die Arzneistoffe aus dem Thierreiche. Göttingen, Vandenhoek und Ruprecht's Verlag. 1864. 80 Seiten in Octav.

Zur Bearbeitung dieser kleinen Schrift legte der Verfasser die *Pharmacopoea Borussica Ed. VII.* zu Grunde, berücksichtigte die Pharmakopöen von Bayern (1859), Hamburg (1845), Hannover (1861) und Oesterreich (1858), *Pharmacopoea universalis* (Weimar 1845—1846), Mohr's Commentar zur 6ten und Hager's Commentar zur 7ten Auflage der preussischen Pharmakopöe, Döbereiner's Apothekerbuch (1842—1847), F. Döbereiner's tabellarische Darstellung der organischen Stoffe (1837), die pharmaceutischen Waarenkunden von Göbel (1843) und Berg (1858), Wiggers' Grundriss der Pharmakognosie, Schwarzkopf's Colonial- und Specereiwaarenkunde (1858), Gmelin's Handbuch der Chemie (1852—1862), Dumas' Handbuch der angewandten Chemie (1829—1850), Kastner's Handbuch der angewandten Naturlehre (1849), das Archiv der Pharmacie, das Jahrbuch für praktische Pharmacie, die Jahresberichte von Liebig, Kopp und Will, de Jongh's *Disquisit. comparat. chemico-medica de tribus olei jecoris aselli speciebus* und einige andere Monographien.

Wir finden in dieser Arbeit, welche der Verfasser als eine Vorarbeit zu der so vielfach angestrebten *Pharmacopoea germanica* betrachtet, folgende Artikel aufgenommen: *Adeps suillus*, *Ambra grisea*, *Butyrum vaccinum recens*, *Calcaria animalis* (*a. Conchae*, *b. Corallium album*, *c. Corallium rubrum*, *d. Cornu Cervi*, *e. Lapides Cancrorum*, *f. Ossa Sepiae*, *g. Testae Ovorum*), *Cantharides*, *Castoreum* (*a. canadense*, *b. sibiricum*), *Cera* (*a. alba*, *b. flava*), *Cetaceum*, *Coccinella*, *Coccionella*, *Fel Tauri*, *Formicae*, *Gelatina animalis* (*a. Colla*, *b. Ichthyocolla*, *c. Limaces*), *Hirudines*, *Medulla bovina*, *Mel*, *Moschus* (S. 41—49), *Oleum Jecoris Aselli* (S. 49—59), *O. Rajae*, *Ova gallinacea*, *Sevum* (*a. bovinum*, *b. hircinum*, *c. ovillum*) und *Spongia marina*.

Dazu ein Autoren- und ein Sachregister.

Bei jedem Artikel sind ausser dem lateinischen und dem deutschen Namen auch die Synonyme angegeben, dann die Abstam-

mung, das natürliche System, das Vaterland, das pharmakognostische und chemische Verhalten, so wie die vorkommenden Verfälschungen.

Die Schrift ist mit grosser Belesenheit und mit Sachkenntniss ausgearbeitet und verdient den jüngeren Fachgenossen zum Studium empfohlen zu werden.

H. Ludwig.

Neueres Verfahren bei der Darstellung des Glaubersalzes und anderer Salze in Frankreich, mit Rücksicht der Benutzung der in Stassfurt und Leopoldshall vorkommenden Salze.

Der Salinentechniker H. Althaus in Berlin war nach den Meer-Salinen des südlichen Frankreichs gesandt worden, um die dortigen Verfahrungsweisen kennen zu lernen. Derselbe hat in der Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen in dem Preussischen Staate, herausgegeben von dem Ministerium für Handel, Gewerbe und öffentliche Arbeiten, XII. 1. einen ausführlichen Bericht erstattet, aus welchem wir das Interessanteste herausheben wollen.

In den Meer-Salinen Frankreichs werden seit langer Zeit die Mutterlaugen zur Glaubersalzdarstellung benutzt. Der auf der Wirkung der Kälte beruhende Process ist bekannt und auch auf Salinen und in chemischen Fabriken des Inlandes angewendet, allein nicht zu einer technischen Bedeutung gebracht worden. In Frankreich ist es dagegen langjährigen Bemühungen, an deren Spitze Balard steht, gelungen, zunächst die Winterkälte, dann neuerdings aber auch künstlich durch Maschinen erzeugte Kälte durch zweckmässige Einrichtungen zu einer regelmässigen Fabrikation anzuwenden, welche in fortwährender Entwickelung begriffen, voraussichtlich eine bedeutende Zukunft haben soll. Die Glaubersalzdarstellung und die darauf gegründete Sodafabrikation ist dabei eng verbunden mit der Gewinnung von Chlorkalium und auch wohl von Magnesiafabrikaten.

Bei der bekannten Analogie der oberen Schichten des Stassfurter Salzlagers mit den in den Meermutterlaugen gelösten Salzbestandtheilen erschien es wichtig, von den fremden Erfahrungen über die Verwerthung solcher Salzmischungen Kenntniss zu nehmen, ganz besonders aber die Nützlichkeit von Kälteerzeugungs-Maschinen zu erforschen.

Als Hauptmomente sind hervorzuheben:

1) die allgemeinen Verhältnisse der südfranzösischen Meer-Salinen;
2) die Betriebsverhältnisse dortiger Anlagen;
3) die Unterschiede der dortigen Ergebnisse bei Anwendung von natürlicher oder künstlicher Kälte;
4) die Einrichtung und Leistung der Frostmaschinen, insbesondere der Carré'schen Ammoniakmaschine;
5) Verbesserung dieser Anwendung;
6) Einführung der Glaubersalzdarstellung zur Verarbeitung der Stassfurter Abraumsalze.

Die mächtige Entwickelung der Chlorkaliumdarstellung in Stassfurt hat auf die früheren hohen Preise dieses Salzes in Frankreich

einen empfindlichen Druck ausgeübt. Die wesentliche Vereinfachung der Mutterlaugenarbeit auf der Saline Giraud der Gesellschaft Merle & Comp. durch Anwendung der Carré'schen Frostmaschine hat die Aufmerksamkeit der Interessenten in hohem Grade gereizt und auf die neuen Fortschritte hingelenkt. Indessen sind die bisherigen Ergebnisse noch keineswegs verlockend und die Anwendung der Carré'schen Maschine für jetzt bloss Monopol der Gesellschaft Merle & Comp.

Die jährliche Production der Mutterlaugenarbeit ist dort noch sehr gering; sie erstreckt sich auf etwa 40,000 Centner calcinirtes Glaubersalz und 10,000 Centner Chlorkalium, nebst geringen Mengen von Bittersalz, Chlormagnesium und andern Magnesia-Präparaten, so dass den Stassfurter Fabrikanten daraus keine schädliche Concurrenz erwachsen kann. Indess ist es wahrscheinlich, dass durch Ueberwindung der Schwierigkeiten in Anwendung der Frostmaschine ein Aufschwung jener französischen Fabrikation statt finden werde.

Die Menge des von sämmtlichen Salinen des Midi von Frankreich zu producirenden Kochsalzes für das Jahr 1864 ist zu 6 Mill. 964,000 Centner angenommen, davon nimmt die Sodafabrikation in Anspruch 777,500 Ctr., der Absatz im Lande 2,466,000 Ctr., der Absatz zur See 1,898,500 Ctr., zusammen 5,142,000 Ctr., wobei noch etwa 1,822,000 Centner unverkauft bleiben.

Die Menge des calcinirten Glaubersalzes, welche gegenwärtig auf den Sodafabriken des südlichen Frankreich aus Meersalz und Schwefelsäure dargestellt wird, ist für das Jahr 1864 auf 960,000 Centner veranschlagt. Auf 10 Ctr. calcinirtes Glaubersalz rechnet man 8 Ctr. Meersalz. Man nimmt an, dass eine Zunahme der Glaubersalzproduction im südlichen Frankreich bis auf die Höhe von 1,500,000 Ctr. sich steigern könne, wovon man ein Drittel auf die Mutterlaugenarbeit, zwei Drittel auf künstliche Darstellung aus Meersalz und Schwefelsäure veranschlagt.

Die Preisverhältnisse sind:

für Seesalz I. Sorte	4 Sgr.	pr. Ctr.
„ rectificirtes Siedesalz	8 „	„
„ calcinirtes Glaubersalz	40 „	„
„ 80procentige Soda auf	120 — 127 Sgr.	
„ 80procentiges Kali	160 Sgr.	„

frei an Bord geliefert. Im Inlande tritt eine Salzsteuer von 45 Sgr. hinzu, welche die Salinen zahlen müssen.

Die letzten Mutterlaugen werden in Pfannen eingedampft, aus welchen dabei zuerst noch etwas Doppelsalz von Chlorkalium und Chlormagnesium in einer Reihe von Krystallisirgefässen aus Cement abgeschieden wird. Bei dem Umkrystallisiren des Doppelsalzes bleibt fast nur reine Chlormagnesiumlauge übrig. Diese wird in den Pfannen noch weiter eingedickt, auf die Steinplattensohle des Gebäudes abgelassen, das erstarrte Salz in asphaltirte Fässer verpackt und meist nach England verkauft. Der Absatz ist nicht gross und die meiste Mutterlauge wird als werthlos fortgeschüttet.

Das umkrystallisirte Doppelsalz von Chlorkalium und Chlormagnesium wird mit kleinen Mengen kalten Wassers unter stetem Umrühren behandelt. Es löst sich dann sämmtliches Chlormagnesium und etwa nur 25 Proc. Chlorkalium, der Rückstand besteht aus sehr reinem hochprocentigen Chlorkalium. Diese Methode

würde sich nach dem Verfasser zur Anwendung bei der Zerlegung des Carnallits empfehlen.

Die Hälfte der schwefelsauren Magnesia aus der Mutterlauge wird ziemlich rein als Bittersalz gewonnen. Es wird nicht, wie anderwärts geschieht, mit Kochsalz zusammen vermischt aufgelöst, um zur Glaubersalzbereitung zu dienen, sondern dasselbe wird theilweise durch Umkrystallisiren gereinigt, theilweise und zwar die bei diesem Reinigungsprocesse gebliebenen Laugen, durch Vermischung mit Sodalauge in entsprechenden Aequivalentverhältnissen in kohlensaure Magnesia und eine Lauge von Glaubersalz umgesetzt. Das gereinigte Bittersalz geht zu sehr guten Preisen in Handel, die kohlensaure Magnesia wird filtrirt, zu Ziegeln gestrichen, getrocknet und theils so in regelmässigen Stücken verkauft, theils und zwar in dem Abfall der regelmässig verputzten Stücke, noch ausserdem calcinirt. Die Lauge vom Glaubersalz geht zur Sodafabrikation. Für Stassfurt soll sich nach des Verf. Ansicht dieses Verfahren zur Einführung bei den dortigen Chlorkaliumfabriken empfehlen, wo aus den an Kieserit reichen Rückständen die schwefelsaure Magnesia in Form von Bittersalz äusserst billig und leicht darzustellen ist. Wenn auch kein bedeutender Absatz der hauptsächlich für den pharmaceutischen Gebrauch dienenden Fabrikate zu erwarten ist, so würde es immerhin ein Weg sein, um einen Theil der jetzt noch werthlosen Kieseritmassen nutzbar in den Handel zu bringen.

In Stassfurt kommt ein Mischsalz von Chlornatrium und schwefelsaurer Magnesia, Steinsalz mit Kieserit vor, welches theils bergmännisch gewonnen, als auch auf den Chlorkaliumfabriken in den unaufgelösten Rückständen bereits vorräthig liegt, also nur auf die geeignete Methode zur Verarbeitung wartet. Indess ist der Wassergehalt und damit die Löslichkeit des Stassfurter Materials wesentlich verschieden und zwar geringer: dieser Unterschied gleicht sich aber beim längeren Liegen des Kieserits aus, weil derselbe durch Aufnahme von Wasser an der Luft allmälig in Bittersalz mit stärkerem Wassergehalt verwandelt wird.

Für Stassfurt kommen dabei günstige Umstände in Betracht, als das kältere Klima eine grössere Leistungsfähigkeit bedingt, ferner dass so unbegrenzte Massen von Material zur Verfügung stehen. Nach den Erfahrungen des Bergraths B i s c h o f in Stassfurt scheiden aus der Lösung von 100 Pfd. Glaubersalz bei — 2,5⁰ C. 78 Pfd., bei — 10⁰ C. 93 Pfd., wenn neben 1 Aeq. schwefelsaurer Magnesia $3^1/_3$ Aeq. Chlornatrium gelöst worden sind, aber nur 75 Pfd. bei — 2,5⁰ C. und 89 Pfd. bei — 10⁰ C., wenn $1^3/_4$ Aeq. Chlornatrium, 60 Pfd. bei — 2,5⁰ C. und 80 Pfd. bei — 10⁰ C., wenn $1^1/_6$ Aeq., 48 Pfd. bei — 2,5⁰ C. und 75 Pfd. bei — 10⁰ C., wenn $^3/_4$ Aeq. Chlornatrium in Lösung gekommen sind.

Im hohen Grade überraschend ist die Schnelligkeit, mit welcher das Glaubersalz durch Benutzung blosser Nachtfröste gewonnen wird. In der ersten Nacht sind die Flüssigkeiten in den etwa 10 Centimeter (4 Zoll) hoch gefüllten Feldern des Salzgartens so weit abgekühlt, dass sich ein 1 Zoll hoher Glaubersalzniederschlag gebildet hat. Derselbe bleibt liegen, die überstehende Mutterlauge wird, bevor eine Wiedererwärmung statt finden kann, auf die nächsten Felder abgelassen. In der zweiten Nacht wird über den ersten Niederschlag eine neue Füllung von 10 Centimeter frischer Lauge gegeben und bis zum folgenden Morgen eine zweite gleich dicke Schicht über der ersten niedergeschlagen. Auf diese Weise wird auch

noch eine dritte und vierte Nacht verfahren, bis die niedergeschlagenen Glaubersalzschichten 4—5 Zoll Mächtigkeit haben. Die Gewinnung der Ernte erfolgt dann im Laufe des Tages, um die Felder für die folgende Nacht wieder frei zu erhalten. Man rechnet auf jede Frostnacht für eine Fläche der obersten Felder von einem Quadratmeter eine durchschnittliche Gewinnung von 30 Kilogrm. krystallisirten Glaubersalzes, entsprechend 13 Kilogrm. calcinirtem Glaubersalz.

In Stassfurt würde man im Winter mindestens 30 Frostnächte rechnen dürfen und auf einer ähnlichen Anlage von 20 Feldern zu 800 Quadratmetern würden dort jährlich 288,000 Centner Glaubersalz sich gewinnen lassen. Die grössere Intensität der Kälte würde aber den Anschlag auf 340,000 Centner krystallisirten oder 150,000 Centner calcinirten Salzes erhöhen.

Chlorkalium. Die Mutterlauge von den Salzpfannen geht in Krystallisirgefässe, worin sich der Gehalt derselben an Chlorkalium fast vollständig in dem bekannten Doppelsalz von Chlorkalium-Magnesium (Carnallit) abscheidet, weil dieses Salz in einer kalten concentrirten Lauge von Chlormagnesium nur äusserst wenig löslich ist. Aus dem Doppelsalz wird durch Auswaschen mit kaltem Wasser der grösste Theil des Chlorkaliumgehalts sogleich rein erhalten. Das Waschwasser, in welchem nebst dem Chlormagnesium etwa ein Viertel des Chlorkaliums gelöst ist, wird wieder eingedampft und abermals krystallisirt. Die Mutterlauge ist werthlos.

Frostmaschinen. Die Carré'schen Frostmaschinen von je 50,000 Calorien stündlicher Leistung, welche auf der französischen Saline Giraud im Betriebe sind, arbeiten mit Ammoniak, welches abwechselnd aus einer gesättigten wässerigen Lösung unter hohem Drucke abdestillirt und condensirt, dann in dem Frostgefässe verflüchtigt und wiederum von einer schwachen wässerigen Lösung absorbirt wird. Nach erfolgter Sättigung mit Ammoniak wird die so regenerirte wässerige Lösung durch eine kleine Pumpe auf den Destillirkessel zurückgepumpt. Die zur Absorption dienende schwache wässerige Lösung wird aus dem unteren Theile des Destillirkessels entnommen, so dass ein vollständiger zweifacher Kreislauf von dem Destillirkessel nach dem Absorptionsgefässe (Regenerator) und zurück statt findet.

Die Heizung des Destillirkessels der Maschine erfolgt nicht durch directes Feuer, sondern durch hochgespannte Dämpfe mittelst Schlangenröhren. Eine besondere neben dem Frostgebäude befindliche Kesselanlage liefert den erforderlichen Dampf von sieben Atmosphären Ueberdruck. Die Destillation des Ammoniakgases erfolgt gleichfalls unter der sehr hohen Spannung von acht Atmosphären. Die Maschinen erfordern eine grosse Menge Kühlwassers, welches durch eine besondere Pumpe herbeigeschafft und dem nahen Canale entnommen wird. Nach Pouillet's Berechnung würde eine Maschine von der Leistung von 50,000 Calorien in der Stunde 10 Cubikm. Wasser erfordern und zwar zur Hälfte für den Liquefactor (worin Ammoniak sich condensirt), zur Hälfte für den Regenerator, worin das verdampfte Ammoniakgas durch schwache wässerige Lösung absorbirt wird. Sämmtliche Gefässe, Röhrenleitungen und Hähne sind aus Schmiedeeisen und Gusseisen sehr gut hergestellt, so dass nur äusserst geringe Verluste an Ammoniak entstehen, welche sich leicht ersetzen lassen und wenig kosten. Die sonstige Unterhaltung des Apparates erfordert ausser den Liederungen der Pumpen kaum eine besondere Wartung. Einmal gehörig in Gang

gesetzt, können die Frostmaschinen Monate lang ohne die geringste Unterbrechung fortarbeiten. Zum Pumpen der Kühlwasser, so wie zum Betriebe der Pumpen für die regenerirte Ammoniaklösung und zur Bewegung der Paternosterwerke zum Austragen des Glaubersalzes dient eine besondere Dampfmaschine von 20 Pferdekräften.

Nach den vom Verf. erlangten Nachrichten erfolgen stündlich bei gutem Gange in einem Apparate aus 2,4 Cubikmeter verdünnter Lauge von 25⁰ B. 103 Kil. calcinirtes Glaubersalz; an ursprünglicher Lauge von 28⁰ B. werden also annähernd verarbeitet $^{10}/_{11} . 2,4 = 2,18$ Cubikmeter. Auf 1 Cubikmeter dieser Lauge erfolgen also 47,5 Kil. NaO, SO^3, entsprechend $^{60}/_{71} . 47,5 = 40,1$ Kil. MgO, SO^3; der Gehalt eines solchen Volums soll 90 — 100 Kil. an Bittersalz ($MgO, SO^3 + 7$ aq), also durchschnittlich an wasserfreier schwefelsaurer Magnesia $^{60}/_{123} . 95 = 46,3$ Kil. betragen. Der Verlust an schwefelsauren Salzen berechnet sich auf 1 Cubikmeter zu

$$46,3 - 40,1 = 6,2 \text{ Kil. } MgO, SO^3, \text{ oder}$$

$$100 . \frac{6,2}{46,3} = 13,4 \text{ Proc.}$$

Im Grossen soll sich das Ausbringen indess nur auf 20 — 28 Proc. stellen. Die stündliche Leistung eines guten Apparates lässt sich etwa so stellen:

103 Kil. NaO, SO^3 entsprechen $\frac{161}{71} . 103 = 233$ Kil. $NaO, SO^3 + 10$ aq.

1 Cubikmeter verdünnter Lauge von 25⁰ B. wiegt 1210 Kil., also 2 Cubikmeter $2,4 . 1210 = 2904$ Kil.

Von diesem Gesammtgewicht bleiben in der Mutterlauge $2904 - 233 = 2671$ Kil. Bei gutem Gange, also etwa im Sommer, dürfte von der in den frischen Laugen enthaltenen Wärme eine solche Menge durch die abgehenden ausgefrorenen Laugen aufgenommen werden, dass 80 Proc. der in den letzteren enthaltenen Kälte zur Wiederbenutzung kommen. Von dem Gesammtgewicht der frischen Lauge bleibt dann auch gewissermassen bis zu der Frosttemperatur von — 17⁰ C. nur die Differenz abzukühlen, welche von der ausgefrorenen Lauge nicht gekühlt werden kann. Die abzukühlende Differenz beträgt

$$2904 - \frac{80}{100} . 2671 = 2904 - 2136 = 768 \text{ Kil.}$$

Dazu kommt die latente Wärme von 226 Kil. krystallisirten Glaubersalzes, welches bei der Krystallisation gebunden wird und nach Donny 50 Calorien beträgt. Die specifische Wärme der Mutterlauge soll nach demselben 0,82 der specifischen Wärme des Wassers gleichkommen.

Nimmt man an, dass im Sommer die Mutterlauge aus dem Vorrathsbehälter mit einer Temperatur von + 23⁰ C. ankomme, so beträgt die durch die Abkühlung zu bewirkende Temperaturerniedrigung $23 + 17 = 40^0$ C.

Theoretisch würde eine Frostmaschine im Sommer bei gutem Gange stündlich folgende Wärmemengen zu absorbiren haben:

zur Kühlung der Lauge	768.40.0.82 =	25,190 Cal.
	226. 50 =	11,300 „
zusammen.............		36.490 Cal.

Von den 50,000 Calorien Nominalleistung würden danach im Sommer durch Ausstrahlung u. dergl. $50,000 - 36490 = 13510$ Calorien oder 27,0 Proc. verloren gehen. Es ist dieses nicht unwahr-

scheinlich, weil die Frost- und Austauschgefässe, so wie die stark abgekühlten Röhrenleitungen gar nicht durch schlechte Wärmeleiter gegen Erwärmung geschützt sind. Die dicken Krusten von schneeartigen Eisbildungen, welche sich aus der Luft an den Gefässwänden absetzen, sind sehr geeignet, den Gefässen bedeutende Wärmemengen mitzutheilen.

Im Winter aber ist die nutzbare Leistung der Frostmaschine noch geringer.

Die Kosten einer Frostmaschine von stündlich 50,000 Calorien Leistung sollen 21,333 ℛ betragen, die Kosten für die metrische Tonne calcinirtes Glaubersalz sollen jetzt 100 Francs, künftig bei geregeltem Betriebe etwa 70 Francs betragen, also für den Centner jetzt 1 1/3 ℛ, später 28 *sgr.*

Der Verf. ist der Meinung, dass in Stassfurt die Kosten sich ansehnlich billiger stellen werden.

Allgemeines über die künstlichen Frostmittel. — Die Mittel zur Erniedrigung der Temperatur unter den Gefrierpunct sind bekanntlich:

1) die chemischen Reactionen der sogenannten Kältemischungen;
2) die rein mechanische Wirkung der Ausdehnung von Gasen;
3) die physikalische Eigenschaft der Flüssigkeiten, beim Uebergang in den gasförmigen Zustand bedeutende Wärmemengen zu binden: die latente Wärme der Verdampfung oder Verdunstung.

Kältemischungen. — Eis oder Schnee mit gewissen leicht löslichen Salzen oder auch Säuren vermischt, ist im Stande, die Temperatur beträchtlich unter den Nullpunct des Thermometers herabzubringen. Chlorkalium ist eins der wirksamsten Salze. In der Regel bedient man sich des wohlfeileren Chlornatriums und neuerdings des noch wohlfeileren und wirksameren Stassfurter Abraumsalzes.

Die Kirk'sche Frostmaschine soll der Carré'schen an Zweckmässigkeit nachstehen.

Das wirksamste Frostmittel ist die Verdampfung von Flüssigkeiten, weil erstens die bei der Dampfbildung absorbirte Wärmemenge sehr gross im Verhältniss zu der Dampfmenge ist und sodann die Anwendung mechanischer Motoren bei der Verdampfung und Zurückführung der Dämpfe in den flüssigen Zustand eine ganz untergeordnete Rolle spielt. Die bei der Verdampfung von 1 Kilogramm Flüssigkeit gebundene Wärme beträgt u. A.

bei Wasser.......	540	Calorien
„ Ammoniak.....	500	„
„ Alkohol.......	200	„
„ Schwefeläther..	90	„

Schwefeläther ist in England und Frankreich benutzt worden. Die Maschinen hatten aber ausser der Feuergefährlichkeit des Aethers den Nachtheil, starke Motoren zum Betriebe der Luftpumpen behufs Verdichtung der Aetherdämpfe zu erfordern. Nach einer Prüfung lieferte eine Carré'sche Maschine von 2 — 3 Pferdekräften in 1 1/2 Stunden 100 Kil. Eis.

Schwefelkohlenstoff. — Eine Eismaschine mit Benutzung von Schwefelkohlenstoff hat vom Jahre 1859 bis 1863 in Berlin in Betrieb gestanden, diese erfordert 3 bis 4 Pferdekräfte, liefert stündlich 1 Centner Eis, also halb so viel als eine Carré'sche Maschine, aber 3 — 4 mal mehr als eine Kirk'sche Luftmaschine.

Ammoniak. — Bei grösseren Apparaten wird die gewöhnliche Ammoniakflüssigkeit des Handels benutzt.

Methylamin ist von Tellier in Paris benutzt worden. Man verspricht sich davon Vortheile vor dem Ammoniak. Weitere Prüfungen müssen über die Nutzbarkeit entscheiden.

Die Carré'sche Ammoniakmaschine. — Diese Maschine ist schon sehr verbreitet, aber auch sehr theuer, 2 bis $1^1/_5$ Francs für die Calorie. Die Füllung mit den nöthigen Flüssigkeiten und andere Kosten betragen etwa noch die Hälfte des Preises der Maschine selbst.

Die Kosten von 1 Centner Eis an Steinkohlen und Löhnen werden gegen $4^1/_2$ *sgr* betragen.

Gut eingerichtete Eiskeller dürften in Norddeutschland der Eismaschine günstige Concurrenz bieten.

Glaubersalzdarstellung aus Stassfurter Abraumsalz. — In Stassfurt und Leopoldshall kommen für die Glaubersalzdarstellung nach dem gegenwärtigen Stande der Verhältnisse dreierlei Rohstoffe in Betracht:

1) die Rückstände der Chlorkalium-Fabriken;
2) das ausgesottene Kieseritsalz;
3) das kieserithaltige Steinsalz.

Rückstände der Chlorkalium-Fabriken. — Die schwerlöslichen Bestandtheile des Kalisalzes, welche bei der Auslaugung desselben mit heissem Wasser zurückbleiben und als unverwendbar auf die Halde gestürzt werden, häufen sich bei den Kalisalz-Fabriken so sehr an, dass sie dem Betriebe hinderlich werden.

Die Rückstände sollen enthalten:

15 — 25 Proc. Kieserit,
10 — 15 „ unlösliche Bestandtheile,
60 — 75 „ Steinsalz und Wasser.

Die Winterarbeit würde hier besonders nützlich sein.

Eine Chlorkalium-Fabrik, welche im Jahre 300,000 Centner rohes Salz verarbeitet, liefert etwa 100,000 Centner Rückstände, darin sind etwa 20,000 Centner schwefelsaure Magnesia enthalten, welche bei 75 Proc. Ausbringen des Sulfatgehalts in runder Summe 18,000 Centner calcinirtes Glaubersalz giebt. Bei Annahme einer jährlichen Zahl von 30 kalten Nächten zur Glaubersalzfabrikation würden in Einer Nacht 600 Centner Glaubersalz (calcinirtes) gewonnen werden müssen. Bei 3 Pfd. Gewinnung auf 1 Quadratfuss würden etwa $2^3/_4$ Morgen Land zu den Anlagen erfordert werden, welche etwa 3000 ₰ kosten, die übrigen Kosten würden circa 13,000 ₰, zusammen 16,000 ₰ betragen. 15 Proc. zur Verzinsung und Amortisation 2400 ₰. Die Auflösungs- und Calcinirkosten betragen pr. Centner etwa 15 *sgr.* Bei einem Verkaufspreise von $1^1/_3$ ₰ pr. Ctr. würde sich der Reinertrag auf 15,000 ₰ berechnen. So würde ein günstiger Winter die Anlagekosten ziemlich decken. Müsste das Rohmaterial mit 15 *sgr* pr. $5^1/_2$ Centner gekauft werden, welche 1 Centner calcinirtes Glaubersalz liefern, so würde sich der Reinertrag um den Ankaufspreis mindern, also um $2^3/_4$ *sgr.*

Bei einer Verarbeitung von 900,000 Centner Kalisalz kommen 300,000 Centner Rückstände und daraus circa 55,000 Centner calcinirtes Glaubersalz = 73,000 ₰ in Rechnung.

Die Production an Chlorkalium würde $\frac{900,000}{7^1/_2} = 120,000$ Ctr. betragen im Werthe von 400,000 — 500,000 ₰. Durch Mitgewinnung von Glaubersalz würde der Werth der Chlorkaliumfabrikation um 14 — 18 Proc. gesteigert werden. Dr. L. F. Bley.

Bibliographischer Anzeiger für Pharmaceuten, 1866. No. 3.

Abhandlungen aus dem Gebiete der Naturwissenschaften, herausgegeben v. d. naturwissensch. Verein in Hamburg. 5. Bd. 1. Abth. Imp.-4. Hamburg, Nolte. 2/3 ₰.

Annales musei botanici Lugduno-Batavi. Edid. Dir. Prof. F. A. Guil. Miquel. Tom. II. Fasc. 6. gr. Fol. Leipzig, Fr. Fleischer. 1 ₰ 21 *ngr.*

Archiv für Anthropologie. Zeitschrift für Naturgeschichte u. Urgeschichte des Menschen. Herausg. v. A. Ecker u. L. Lindenschult. 1. Heft mit 46 Holzst. gr. 4. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. 3 ₰.

Archiv für Naturgeschichte. Herausg. v. Prof. Dr. F. H. Troschel. 32. Jahrg. 1866. 2 Bde. à 3 Hefte. gr. 8. Berlin, Nicolai's Verlag. 8 ₰.

Artus, Prof. Dr. Wilib., Atlas aller in den neuesten Pharmakopöen Deutschlands aufgenommenen Gewächse nebst Beschreibung u. Diagnostik der Pflanzen in pharmakognost. u. pharmakologischer Hinsicht. Mit 30 illum. Kupftaf. 21—26. Lief. hoch 4. Leipzig, Baensch's Verl. à 1/2 ₰.

Arzneitaxe, neue, für das Königreich Hannover, vom J. 1866. gr. 8. Hannover, Hahn. 6 *ngr.*

Barth, Analyse der Salzsoole u. Mutterlauge der Saline zu Hall in Tyrol. Lex.-8. Wien, Gerold's Sohn. 2 *ngr.*

Bischoff, Prof. Dr. Th. L. W., neue Beobachtungen zur Entwickelungsgeschichte des Meerschweinchens. gr. 4. München, Franz in Commiss. 28 *ngr.*

Bock, Prof. Dr. C. E., das Buch vom gesunden u. kranken Menschen, mit 73 Abbild. 7. Aufl. 1. Lief. 8. 112 S. Leipzig, Keil. 1/4 ₰.

— Supplem.-Band zu allen Ausgaben von des Verf. Buch vom gesunden und kranken Menschen. 2. Aufl. 1. Lief. 8. 96 S. Ebendas. 1/4 ₰.

Böhm, Jos., Sind die Bastfasern Zellen oder Zellfusionen? Lex.-8. Wien, Gerold's Sohn. 4 *ngr.*

Brauns, Dr. D., der Sandstein bei Seinstadt und die in ihm vorkommenden Pflanzenreste. gr. 4. Cassel, Fischer. 1 1/3 ₰.

Bronn, Prof. Dr. H. G., die Classen und Ordnungen des Thierreiches. Mit Abbild. 3. Bd. Weichthiere: Malacozoa. Von Prof. Dr. Keferstein. 42—48. Lief. und 5. Bd. Gliederfüssler. Arthropoda. Von Dr. A. Gerstäcker. 1. Lief. Lex.-8. Leipzig, C. F. Winter. à Lief. 1/2 ₰.

Cürie's, P. F., Anleitung die im mittleren u. nördl. Deutschland wildwachsenden und angebauten Pflanzen zu bestimmen. 11te verb. Aufl. 1866. 1 ₰.

Daiber, Gymn.-Lehr. J., Taschenbuch der Flora von Würtemberg. gr. 16. Tübingen, Osiander. 2/3 ₰.

Flora von Deutschland. Herausg. von Dir. Prof. Dr. D. F. L. v. Schlechtendal, Prof. Dr. L. E. Langethal u. Dr. Ernst Schenk. XX. Bd. 11. u. 12. Lief. Mit 20 col. Taf. 8. (40 S.) Jena, Mauke. à $^{1}/_{3}$ ℛ.

Flora von Deutschland od. Abbild. u. Beschreib. der daselbst wildwachs. Pflanzen in color. Abbild. 7. Aufl. 21 – 40. Lief. hoch 4. à 5 col. Kpftaf. Leipzig, Baensch. $^{1}/_{2}$ ℛ.

Fortschritte, die, der Physik im Jahre 1864. XX. Jahrg. Red. v. Dr. E. Jochmann. 1. Abth. gr. 8. Berlin, Reimer. $2^{1}/_{6}$ ℛ.

Fritsch, Carl, Pflanzenphänologische Untersuchungen. Lex.-8. Wien, Gerold's Sohn. 6 *ngr.*

Geisler, A., die Anilinfarbstoffe, ihre Darstellung, Constitution, Synonymik u. Verfälschungen. gr. 8. (103 S.) Dorpat, Gläser. $^{2}/_{3}$ ℛ.

Gerlach, Prof., die Trichinen. Allgem. Belehrung zum Schutz gegen die Trichinenkrankheit. gr. 8. Hannover, Schmorl. $2^{1}/_{2}$ *ngr.*

Grabowsky, Graf A., über die Einwirkung des Zinkäthyls auf Schwefelkohlenstoff. Lex-8. Wien, Gerold's Sohn. 2 *ngr.*

— Methode u. Apparat zur Bestimmung der Dampfdichte. Lex.-8. Ebd. 6 *ngr.*

Gredler, Vinc. Mar., die Käfer von Tyrol. 8. Insbruck, Wagner. 2 ℛ.

Gremli, Aug., Excursionsflora für die Schweiz. 1. Lief. 8. Aarau, Christen. $^{1}/_{2}$ ℛ.

Handverkauf-Taxe für Apotheker. 4. Aufl. gr. 8. (128 S.) Berlin, Gärtner. 1 ℛ.

Harting, Prof. P., das Mikroskop. Theorie, Geschichte u. gegenwärtiger Zustand desselb. Herausg. v. Med.-Rath Dr. Friedr. Wilh. Theile. 2. Aufl. 1. u. 2. Bd. Braunschweig, Vieweg & Sohn. $3^{1}/_{3}$ ℛ.

Hauer, Dr. Frz. Ritter v., die Cephalopoden der unteren Trias der Alpen. Lex.-8. Wien, Gerolds Sohn. 12 *ngr.*

— Christoceras. Eine neue Cephalopodensippe aus den Kössener Schichten. Lex.-8. Ebd. 4 *ngr.*

Hauer, Bergr. Carl Ritter v., über Löslichkeitsverhältnisse isomorpher Salze u. ihrer Gemische. Lex.-8. Wien, Gerold's Sohn. 2 *ngr.*

Hausmann, G., gebräuchl. pharmac. Formeln für das Laboratorium aus der Pharmakopöe für das Königr. Hannover. Celle, Schulze. 12 *ngr.*

Hildegh, Dr. Coloman., chem. Analyse der Quelle des Johannisbades in Baden bei Wien. Lex.-8. Wien, Gerold's Sohn. 2 *ngr.*

Hlasiwetz, H. u. L. Barth, über einige Harze. Zersetzungsproducte derselben durch schmelzendes Kali. Lex.-8. Wien, Gerold's Sohn. 2 *ngr.*

Hoyer, Egb., die medic. Geheimmittel, ihr Zweck, ihre Verwerflichkeit und die Mittel zur Beseitigung des damit getriebenen Schwindels. Nebst Zusammenstellung von 70 Geheimmittel-Enthüllungen. gr. 8. 40 S. Hannover, Schmorl u. v. Seefeld. $^{1}/_{3}$ ℛ.

Jäger, Dr. Gust., die Wunder der unsichtbaren Welt, enthüllt durch das Mikroskop. 1. Lief. Lex.-8. Berlin, Hempel. $^{1}/_{2}$ ℛ.

Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt. XVI. Bd. Jahrg. 1866. 4. Wien. (Leipzig, Brockhaus Verl.) $3^{1}/_{3}$ ℛ.

Jahrbücher für wissenschaftl. Botanik v. Dr. Pringsheim. 5. Bd. 1. Heft mit 11 Taf. Lex.-8. Leipzig, Engelmann. 2⁵/₆ ₰.

Jahresbericht über die Leistungen in der chem. Technologie für 1865 v. Prof. Dr. Wagner. 11. Jahrg. mit 49 Holzschn. gr. 8. Leipzig, O. Wigand. 4 ₰.

Karsten, H., botan. Untersuchungen aus dem physiolog. Laboratorium der landwirthsch. Lehranstalt zu Berlin. 2. Heft. gr. 8. Mit 8 Steindrcktaf. Berlin, Wigand u. Hempel. 1¹/₃ ₰.

Knes, Prof. R., die Fische der bituminösen Schiefer von Raibl in Kärnthen. Lex.-8. Wien, Gerold's Sohn. ³/₄ ₰.

— Notiz über die Meduse im Feuerstein. Lex.-8. Ebd. 3 *ngr.*

Köhler, Dir. W., die mechanische Wärmetheorie in ihrer Anwendung auf permanente Gase. gr. 8. Berlin, Calvary & Comp. 8 *ngr.*

Krönig, Prof. A., die Werthlosigkeit einer grossen Anzahl von chem. Formeln, dargethan durch die Grösse der Fehler in Liebig's Analysen, u. neues Verfahren zur Ableitung der Formeln einer Verbindung aus den Gewichtsmengen der Bestandtheile. gr. 8. Berlin, Springer's Verl. 24 *ngr.*

Leunis, Prof. Dr. Joh., Nomenclator zoologicus. Eine etymolog. Erklärung der vorzüglichsten Gattungs- und Arten-Namen, welche in der Naturgeschichte des Thierreichs vorkommen. gr. 8. Hannover, Hahn. 16 *ngr.*

Ludwig, Dr. E., über Schwefelallyl. Lex.-8. Wien, Gerold's Sohn. 2 *ngr.*

Maly, Rich. L., über einen Aether der Wolframsäure. Lex.-8. Wien, Gerold's Sohn. 1¹/₂ *ngr.*

Miquel, Dir. Prof. F. A. Guil., Prolario florae Japonicae. Fasc. III. Amstelodami. Leipzig, Fr. Fleischer. 1 ₰ 21 *ngr.*

Meissner, Prof. Dr. G. u. C. U. Shepard, Untersuchungen über das Entstehen der Hippursäure im thierischen Organismus. gr. 8. Mit 1 Taf. Hannover, Hahn. 1¹/₅ ₰.

Martius, Dr. Carol. Frid. Phil. de, Flora Brasiliensis sive enumeratio plantarum in Brasilia hactenus detectarum. Fasc. XLI. gr. Fol. Leipzig, Fr. Fleischer in Commiss. 17¹/₆ ₰.

Muspratt's theoret., prakt. und analyt. Chemie, in Anwendung auf Künste und Gewerbe. Bearb. von Dr. F. Stohmann. 2te Aufl. 2. Bd. 20—25. Lief. gr. 4. Braunschweig, Schwetschke u. Sohn. à 12 *sgr.*

Naumann, Dr. C. Fr., Lehrbuch der Geognosie. 2. verm. Aufl. 3. Bd. 1. Lief. Lex.-8. Leipzig, Engelmann. 17¹/₂ *ngr.*

Netschajeff, N., Formeln der chemischen Reactionen nach dem Unitarsystem, für die bei der qualitat. Analyse häufiger vorkommenden Körper. gr. 4. Berlin, Adolf & Comp. ⁵/₆ ₰.

Pierre, Prof. Dr. V., über die durch Fluorescenz hervorgerufene Wärmestrahlung. Lex.-8. Wien, Gerold's Sohn. 1¹/₂ *ngr.*

Postel, Emil, Laien-Chemie od. leichtfassl. an vielfache Versuche geknüpfte Darstellung der Hauptlehren der Chemie. 3. Aufl. gr. 8. Langensalze, Gressler. 1 ₰.

Reissig, Dr. W., über das Verhalten des Jodsilbers im Lichte. Lex.-8. Wien, Gerold's Sohn. 2 *ngr.*

Rohrer, Dr. Mor., Beiträge zur Meteorologie u. Klimatologie Galiziens. gr. 8. Wien, Gerold's Sohn. 16 *ngr.*

Römer, Dr. Ed., Monographie der Molluskengattung Venus, Linné. 4. Th. gr. 4. Cassel, Fischer. 1⁵/₆ ₰.

Römer, Frd. Ad., Beiträge zur geolog. Kenntniss des nordwestl. Harzgebirges. 5. Abth. 4. Ebd. $2^2/_3$ ℛ.

Schlegel, Dir. Dr. Frz., die zoologischen Gärten Europas. 8. Mit eingedr. Holzschn. Breslau, Mälzer. $12^1/_2$ *ngr.*

Schleiden, Dr. M. J., das Meer. 2—8. Lief. Lex.-8. Berlin, Jasso Nachf. 24 *ngr.*

Schubert, Dr. F., Lehrbuch der techn. Chemie für Schulen. 2te Aufl. gr. 8. Erlangen, Enke's Verl. 2 ℛ 28 *ngr.*

Spiller, Prof. Ph., populäre Physik für Handwerker. 16—18. Lief. gr. 8. Berlin, Oehmigke's Verl. $^1/_6$ ℛ.

Stein, Bergmstr. C. A., über das Vorkommen von phosphorsaurem Kalk in der Lahn- u. Dillgegend. gr. 8. Wiesbaden, Niedner. 12 *ngr.*

Verhandlungen des naturhistor. Vereins der Rheinlande und Westphalens. Herausg. v. Dr. C. J. Andrae. 22. Jahrg. gr. 8. Bonn, Cohen & Sohn. 2 ℛ.

Willkomm, Prof. Dr. Mor., die mikroskopischen Feinde des Waldes. 1. Heft. Lex.-8. Dresden, Schönfeld. 2 ℛ 24 *ngr.*

Wolff, Dir. Ew. und B. Hirsch, die Prüfung der Arzneimittel nebst Anleitung zur Revision der öffentlichen und Privat-Apotheken. gr. 8. Berlin, v. Decker. $2^3/_4$ ℛ.

Zeitschrift, österreich. botanische. Herausg. v. Dr. Alex. Skofitz. 16. Jahrg. gr. 8. Wien, Gerold's Sohn. $3^1/_3$ ℛ.

— pharmaceutische, für Russland. Herausg. von der pharm. Gesellschaft in Petersburg. Red. von Dr. A. Casselmann. Mai bis Decbr. 1866. 8 Hefte. Lex.-8. Petersburg, Münx. 4 ℛ.

E.

Register über Band 125, 126, 127 und 128 der zweiten Reihe des Archivs der Pharmacie.

Jahrgang 1866.

(Die erste Zahl zeigt den Band, die zweite die Seite an.)

I. Sachregister.

A.

L.

Q.

R.

S.

T.

U.

II. Literatur und Kritik.

III. Autorenverzeichniss.

A.

B.

C.

D.

E.

F.

Hofbuchdruckerei der Gebr. Jänecke zu Hannover.

